JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND **422.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1921.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 422. Bandes.

Erstes und zweites Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften:

I. Willstätter, Richard, und Adolf Pfannenstiel, Über Succinyldiessigsäureester 1

II. Willstätter, Richard, und Max Bommer, Eine vollständige Synthese von r-Ekgonin und von Tropinon 15

III. Dieselben, Darstellung von Formaldehyd aus Äthylen 36

IV. Willstätter, Richard, Über Peroxydase. (Zweite Abhandlung) 47

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover:

Behrend, Robert, und Gustav Härtel, Über die Konstitution der Methyloxalursäure 74

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin:

Schleußner, C. A., und H. Voswinckel, Über die Synthese der γ-Coccinsäure (I) und Versuch zur Synthese der Cochenillesäure (II) 111

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg:

I. v. Auwers, K., Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung. (Zweite Mitteilung: Ungesättigte heterocyclische Verbindungen) 133

II. Derselbe, Weitere Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate 160

III. v. Auwers, K., und Adelheid Frühling, Über die Spektrochemie mehrkerniger aromatischer Verbindungen und die Konstitution des Naphthalins . . . 192

Digitized by Google

Drittes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.:

Fleischer, Karl, Synthese von Indandionen. (Siebente Abhandlung) 231

Fleischer, Karl, und Johann Stemmer, Über Indandionderivate des Thianthrens. (Achte Abhandlung) 265

Fleischer, Karl, und Fritz Siefert, Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe. (Neunte Abhandlung) 272

Fleischer, Karl, und Fritz Siefert, Über pericyclische Derivate des Acenaphthens. (Zehnte Abhandlung) 317

Mitteilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien:

Herzig, J., und Marianne Schleiffer, Über Benzilsäure 326

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

422. Band.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.]

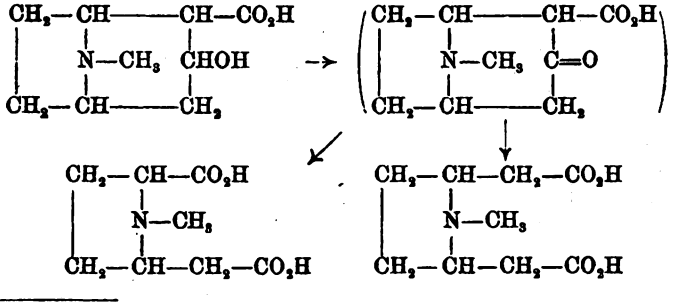
I. Über Succinyldiessigsäureester;

von *Richard Willstätter* und *Adolf Pfannenstiel.*

(Eingelaufen am 9. August 1918.)[1])

Einleitung.

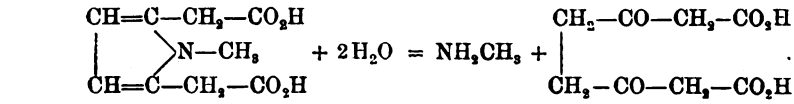
Die Darstellung der Succinyldiessigsäure nahmen wir in Angriff, weil in ihr das Kohlenstoffgerüst der basischen Abkömmlinge des Cocains in einer für die Synthese besonders geeigneten Form enthalten ist. Die Oxydation des Ekgonins zur Tropinsäure führt nämlich über ein nicht isoliertes Zwischenprodukt hinweg, die Tropinoncarbonsäure, die durch Hydrolyse N-Methylpyrrolidindiessigsäure geben würde:



[1]) Diese und die nachfolgende Abhandlung wurde unter dem angeführten Datum von Herrn O. Wallach für die Annalen angenommen, die Drucklegung aber mit Rücksicht auf die Patentierung der Synthese bis nach Friedensschluß verschoben.

Digitized by Google

Ihr liegt in der Pyrrolreihe eine Verbindung zugrunde, die das Methylaminderivat der Succinyldiessigsäure ist:



Die nachfolgende Untersuchung von R. Willstätter und M. Bommer wird zeigen, wie man in umgekehrter Richtung diesen Weg vom Succinyldiessigester zum Ekgonin zurücklegen kann. Die vorliegende Arbeit behandelt also den ersten Schritt einer einfachen Synthese von Cocain und Atropin.

Es hat sich entgegen den Angaben von J. Scheiber[1]) als unausführbar erwiesen, Bernsteinsäurechlorid mit Malonester symmetrisch zu einem Succinyldimalonsäureester zu verknüpfen, was in einer besonderen Abhandlung von Willstätter und Johanna Holtz gezeigt werden soll. Auch Bernsteinsäure und Essigsäure kann man mit den bekannten Methoden nicht symmetrisch kondensieren. Noch eine weitere Ableitung des Succinyldiessigsäureesters hat gleichfalls keine praktische Bedeutung: er leitet sich vom Acetessigester durch Verknüpfung zweier Moleküle in γ-Stellung ab, wie der bekannte Diacetbernsteinsäureester von J. Wislicenus und L. Rügheimer[2]) durch Verknüpfung zweier Acetessigestermoleküle in der α-Stelle erhalten worden ist.

Die Synthese der Succinyldiessigsäure geht von der Acetondicarbonsäure aus und zwar von ihrem primären Äthylester, der durch Verseifung des Diäthylesters leicht zugänglich wird.

In seiner klassischen Arbeit über die Acetondicarbonsäure hat H. v. Pechmann[3]) angegeben, daß ihr Ester

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1318 (1909); **44**, 2422 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 691, 892 (1874).

[3]) H. v. Pechmann, diese Annalen **261**, 151 (1891). M. Dünschmann und H. v. Pechmann, diese Annalen **261**, 173, besonders 176 (1891). H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 4095 (1891)

Digitized by Google

eine doppelt so große Kapazität für Metalle an den Tag legt wie Acetessigester. Auf diesen Befund stützte sich v. Pechmanns Annahme der symmetrischen Konstitution des Acetondicarbonsäureesters, dessen Dikaliumsalz auf Grund der Analyse und nach seinem Verhalten folgende Formel zugeschrieben wurde:

$$CO_2C_2H_5.CHK.CO.CHK.CO_2C_2H_5.$$

Es hat sich indessen gezeigt, daß der Acetondicarbonsäureester unter den üblichen Bedingungen nur mit einem einzigen Metalläquivalent Salze zu bilden vermag und daß er mit Alkalien unsymmetrisch reagiert. Die Bildung von Di- bis Tetraalphylderivaten bei der Einwirkung von Jodalkylen auf seine Salze ist natürlich für die Beurteilung der Konstitution belanglos, da die Salzbildung nach Ersatz des Metalls durch Alphyl weiterschreitet. Ein Dikaliumsalz des Esters existiert nicht, aber er liefert leicht eine schöne Dikaliumverbindung, die nur noch *eine* Estergruppe enthält, die sich also von der Acetondicarbonestersäure ableitet:

$$CO_2C_2H_5.CH_2.\underset{\displaystyle OK}{\underset{|}{C}}{=}CH.CO_2K \quad \text{oder} \quad CO_2C_2H_5.CH{=}\underset{\displaystyle OK}{\underset{|}{C}}.CH_2.CO_2K$$

Das Salz gibt beim Ansäuern die freie Estersäure, die leicht in Kohlensäure und Acetessigester zerfällt. Diese Estersäure erhielten wir noch auf anderen Wegen, z. B. indem wir Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid in ihr gut krystallisierendes Anhydrid überführten und Alkohol in der Kälte darauf einwirkenließen.

Die Acetondicarbonsäure eignet sich für die Anwendung der Kolbeschen Äthansynthese. Ihre Übertragung auf β-Ketonsäuren konnte wegen deren Zersetzlichkeit in wäßriger Lösung noch nicht ausgeführt werden. Indessen wurde beim Ester der Acetessigsäure die Vereinigung der Anionen ohne ihre Spaltung, nämlich die ohne Kohlensäureverlust erfolgende Bildung von Diacetbernsteinsäureester, von J. B. Weems[1]) beobachtet.

[1]) Am. chem. Journ. **16**, 569 (1894).

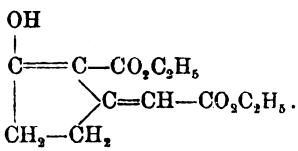
Digitized by Google

Bei der Acetondicarbonestersäure gelingt es, wie Brenztraubensäure und Lävulinsäure nach H. Hofer[1]) unter Carboxylabspaltung zu Diketonen kondensiert werden, zwei Moleküle zum Ester der Succinyldiessigsäure (β,β'-Diketokorksäure) zu verknüpfen:

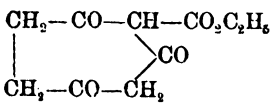
$$2\,\begin{array}{l}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5\\ |\\ CO_2K\end{array} = 2K + 2CO_2 + \begin{array}{l}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5\\ |\\ CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CO_2C_2H_5\end{array}.$$

Der Succinyldiessigester und die entsprechende Säure sind schön krystallisierende, beständige Verbindungen, die wie die isomere Diacetbernsteinsäure die Reaktionen von β-Ketonsäuren und γ-Diketonen vereinigen. Die Desmotropieerscheinungen, die bei den neuen Körpern auftreten können, wurden noch nicht untersucht.

Der Succinyldiessigester neigt zu innermolekularen Kondensationen. Es genügt, ihn in verdünnter Lauge aufzulösen, um ihn in ein um ein Wassermolekül ärmeres Produkt überzuführen, in einen neuen β-Ketonsäureester, der gleichfalls schön krystallisiert. Das ist eine Verknüpfung, die der bimolekular erfolgenden Isodehydracetsäurekondensation des Acetessigesters entspricht, und deren Produkt, einem Cyclopentanderivat, ungefähr folgende Formel zukommt; der Ort der Doppelbindungen ist darin willkürlich angenommen:



Eine der Dehydracetsäurebildung entsprechende Kondensation, die unter Austritt von Alkohol zu einem Cycloheptanderivat:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 650 (1900).

Digitized by Google

führen würde, ist dagegen nicht beobachtet worden. Daher nimmt die Synthese der Tropanderivate ihren Weg vom Succinyldiessigester über seine glatt entstehende Methylaminverbindung, den N-Methylpyrroldiessigsäureester, der das Ausgangsmaterial der nachstehenden Arbeit von Willstätter und Bommer bildet.

I. Zur Kenntnis der Acetondicarbonsäure.

Bemerkungen zur Darstellung der Säure und ihres Esters.

Statt entwässerter Citronensäure mit wenig SO_3 enthaltender Schwefelsäure verarbeitet man nach D. S. Jerdan[1]) die krystallisierte mit entsprechend stärkerem Oleum; zweckmäßig wird die angegebene Erhitzung während der Reaktion unterlassen oder vermindert.

1 kg gepulverte Citronensäure wird in einem emaillierten Topf von 12 Liter Inhalt in 4 kg rauchende Schwefelsäure von etwa 20 Proz. Anhydridgehalt eingetragen, unter gutem Rühren und unter Kühlung, auf die namentlich anfangs sorgfältig zu achten ist. Mit Chlorcalcium-Kältemischung erreicht man in der Masse leicht -10^0 und kann das erste Drittel der Citronensäure in 15—20 Minuten zugeben, ohne 0^0 zu überschreiten. Dann darf das Eintragen so beschleunigt werden, daß die Temperatur auf $+10$ und gegen Ende auf 20^0 steigt. Wenn $^4/_5$ der Säure zugesetzt sind, entsteht starker, feinblasiger Schaum. In diesem Augenblick, von dem an die Temperatur zu fallen beginnt, wird der ganze Rest der Säure zugefügt. Sobald der Schaum sinkt, erwärmt man 40—45 Minuten auf 30^0 und rührt bis zum Ende der Gasentwicklung. Nun wird die Masse wieder stark abgekühlt und mit 2,4 kg fein gemahlenem Eis versetzt, wobei die Temperatur nie über 40^0 steigen darf.

Die Ausbeute beträgt 600—660 g. Das Rohprodukt wird leicht von Schwefelsäure befreit, wenn man es bei

[1]) Journ. chem. soc. 75, 808, 809 Fußnote (1899).

Digitized by Google

gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Gewicht Essigester einige Zeit schüttelt und nach dem Abpressen auf der Nutsche mit Essigester zwei- bis dreimal nachwäscht. Die gereinigte Säure schmilzt bei 138°, die Ausbeute vermindert sich dadurch auf 400—460 g (58—66 Proz. der Theorie).

Zu den Eigenschaften sei erwähnt, daß die Säure von Anilin katalytisch zersetzt wird; bringt man zu einer größeren Menge einen Tropfen der Base, so erfolgt unter starkem Aufbrausen quantitative Bildung von Aceton.

Zur Gewinnung der Ester darf man nicht unter zu gelinden Bedingungen esterifizieren; sonst enthält das Produkt viel Estersäure, durch deren Zersetzung bei der Destillation Acetessigester entsteht. Wir verwenden mehr Alkohol als von Pechmann (das Doppelte der rohen Acetondicarbonsäure) und sättigen ihn mit Chlorwasserstoff, um erst dann die Säure einzutragen. Nach dem Stehen über Nacht vervollständigen wir die Esterbildung durch 1—2stündiges Erwärmen auf 60°.

Aus der ätherischen Lösung des Esters entfernen wir den Alkohol mit Chlorcalciumlösung; danach ist es notwendig, ein paar Male mit Wasser zu waschen, um den Ester von Calcium zu befreien (von Enolcalcium). Sonst zersetzt er sich bei der Destillation vollständig und man erhält, wie schon E. Ormerod[1]) bemerkte, außer Acetessigester nur Orcintricarbonsäureester. Die Kondensation unterbleibt, wenn die Substanz schwach sauere Reaktion zeigt, die sich bei dem reinen Ester auch nach dem Waschen mit Soda bald wieder einstellt.

Acetondicarbonsäureanhydrid, $C_5H_4O_4$.

Aus Acetondicarbonsäure entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Dehydracetcarbonsäure, worüber H. v. Pechmann und F. Neger[2]) mitteilten

[1]) Proceed. chem. soc. 22, 205 (1906).

[2]) Diese Annalen 273, 186, 194 (1893).

Digitized by Google

„Die Darstellung der Dehydracetcarbonsäure aus reiner Acetondicarbonsäure gelingt mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid gleich gut. Jedoch ist es zweckmäßiger, das Anhydrid zu wählen, weil man in diesem Fall die rohe, noch wasser- und schwefelsäurehaltige Acetondicarbonsäure direkt verarbeiten kann."

Diese Angabe ist dahin abzuändern, daß *reine* Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid nicht Dehydracetcarbonsäure bildet, sondern ihr Anhydrid und daneben ein gemischtes Anhydrid mit Essigsäure. Bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure hingegen entsteht glatt die Dehydracetcarbonsäure sowohl aus Acetondicarbonsäure wie aus ihrem Anhydrid.

Schwefelsäurefreie Acetondicarbonsäure (65 g) wurde mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid eine Stunde lang geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung verwandelt sich die Säure in glasglänzende Prismen, die auf der Nutsche mit Benzol gewaschen werden (45 g). Das Anhydrid läßt sich aus mäßig warmem Eisessig unverändert umkrystallisieren. Es schmilzt bei 138 bis 140° unter Zersetzung und wird dabei orangegelb während die bei fast derselben Temperatur schmelzende Acetondicarbonsäure stärker schäumt und farblos bleibt.

0,4236 g gaben 0,7280 CO_2 und 0,1211 H_2O.

	Ber. für $C_5H_4O_4$	Get.
C	46,86	46,87
H	3,15	3,20

Beim Übergießen mit konz. Salzsäure verwandelt sich das Anhydrid sofort in die Säure.

Aus den Mutterlaugen des Anhydrids krystallisiert auf Zusatz von Benzol in borsäureähnlichen glänzenden Schuppen vom Schmelzp. 102° ein Nebenprodukt, zufolge der Titration ein gemischtes Anhydrid von der Formel: $CH_3CO.O.CO.CH_2.CO.CH_2.COOH$. Es zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Kohlendioxyd, Essigsäure und Aceton, beim Kochen mit Alkohol in Acetessigester, Essigester und Kohlensäure.

Digitized by Google

0,2108 g erforderten in der Kälte 33,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH (mit Phenolphthalein) statt berechnet 33,6 ccm (für Acetondicarbonsäure + Essigsäure).

0,2537 g erforderten, $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten 13,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH (mit Phenolphthalein) statt berechnet 13,5 ccm (nur für Essigsäure).

Estersalze der Acetondicarbonsäure.

Acetondicarbonsäureester löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung entfärbt sich rasch, woraus auf eine Konstitutionsänderung des Salzes zu schließen ist; auch die farblos gewordene Lösung liefert beim Ansäuern den Ester zurück.

Auf die ätherische Lösung des Methyl- und Äthylesters wirken Natrium und Kalium ungleich ein. Die Reaktion des Natriums kommt nach Verbrauch von 1 Atom Metall nicht zum Stillstand. Erst nach weiterer und langdauernder Einwirkung entsteht eine hygroskopische, gelbliche Abscheidung, die noch mehr Natrium enthält, als für 2 Atome berechnet ist. *Pulverförmiges Kalium* bildet hingegen in glatter, einfacher Reaktion nur das Enolat, einen schönen, pulverigen Niederschlag.

Z. B. gaben 0,3586 g Dimethylestersalz 0,1476 K_2SO_4.

	Ber. für $C_7H_9O_5K$	Gef.
K	18,43	18,47

Das Kaliumsalz fällt auch quantitativ aus beim Schütteln von Acetondicarbonsäureester mit konz. Pottaschelösung. Beim Auflösen in absolutem Alkohol in der Kälte und Versetzen mit Äther krystallisiert es in feinen Nädelchen aus.

0,1728 g Diäthylestersalz gaben 0,0630 K_2SO_4.

0,2787 g gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0,5306 g AgJ.

	Ber. für $C_9H_{13}O_5K$	Gef.
K	16,28	16,36
OC_2H_5	37,5	36,5

Die Enolkaliumverbindung entsteht ferner glatt, ohne Gefahr der Spaltung, bei Einwirkung von hochprozentiger

Digitized by Google

wäßriger Kalilauge auf den Ester. Es ist überraschend, wie beständig Acetondicarbonester und Acetessigester gegen konz. Kalilauge sind, wenn Temperatursteigerung vermieden wird. Bei etwas erhöhter Temperatur wird *eine* Estergruppe des Acetondicarbonsäureesters verseift und für die Bildung des Trikaliumsalzes der Acetondicarbonsäure scheint etwa 50° am günstigsten zu sein.

Darstellung des Dikaliumsalzes der Acetondicarbonäthylestersäure. 900 g 50prozentige Kalilauge werden auf — 7° abgekühlt und unter starkem Rühren rasch mit 160 g Acetondicarbonsäureester versetzt. Die Temperatur steigt auf ungefähr 15°. Man nimmt das Gefäß aus der Kältemischung und beobachtet, wie der intensiv gelb gewordene Ester sich beim Rühren in einen dichten Krystallbrei des Enolkaliumsalzes verwandelt. Die Masse wird aber, indem die Temperatur auf 25° steigt, bald wieder flüssig, das Salz geht in Lösung. Dann beginnt die Krystallisation der Dikaliumverbindung, die schöne, schneeweiße, rhombenförmige Blättchen bildet. Die Abscheidung wird durch Abkühlen und Zusatz von 350 g Alkohol und 100 g Äther vervollständigt.

Für die Darstellung ist es noch vorteilhafter, schon anfangs zur Kalilauge $^1/_2$ Liter Alkohol hinzuzufügen; in diesem Falle kühlt man nur auf —5° und unterstützt das Ansteigen der Temperatur auf 25° nach dem Zugeben des Esters durch Einstellen in lauwarmes Wasser. Unter solchen Bedingungen krystallisiert das Monokaliumsalz gar nicht aus. Die Abscheidung der Dikaliumverbindung wird dann mit 100 ccm Äther vervollständigt.

Das Dikaliumsalz läßt sich gut absaugen; es wird auf der Nutsche mit abgekühltem Alkohol und schließlich mit Äther nachgewaschen.

Die Ausbeute betrug 180 g, d. i. über 90 Proz. der Theorie.

Das Salz der Estersäure läßt sich wie das des Diäthylesters aus mäßig warmem Alkohol oder aus kaltem

Digitized by Google

Alkohol durch Zusatz von Äther umkrystallisieren. In trockenem Zustand ist es beständig und verhält sich an der Luft und gegen Kohlensäure nicht anders als das Monokaliumsalz des Esters, während dem vermeintlichen Dikaliumsalz des Esters wesentlich abweichende Eigenschaften zugeschrieben wurden.[1])

Für die Analyse dienten Rohprodukte aus verschiedenen Darstellungen. Zur Kontrolle der Estergruppen eignet sich in solchen Fällen die Alphylbestimmung nach Zeisel

I. 0,8468 g gaben 0,5845 K_2SO_4.
II. 0,3871 g „ 0,2644 K_2SO_4.
III. 0,2528 g „ 0,1724 K_2SO_4.
IV. 0,4234 g „ 0,3849 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_7H_8O_5K_2$	Gef. I	II	III	IV
K	31,25	30,97	30,65	30,60	—
OC_2H_5	18,0	—	—	—	17,4

Die neutrale Lösung der Dikaliumverbindung gibt mit Eisenchlorid rote Farbreaktion.

Beim Ansäuern bleibt die Lösung des Salzes zum Unterschied vom Salze des Diäthylesters vollkommen klar, beim Erwärmen der angesäuerten Lösung erfolgt lebhafte Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Acetessigester. Bei der Titration wird mit *einem* Äquivalent Säure neutrale Reaktion erreicht; erhitzt man dann die Lösung, so erfordert sie infolge des Zerfalls hauptsächlich in Aceton und Kaliumcarbonat zur Neutralisation annähernd ein weiteres Äquivalent Säure.

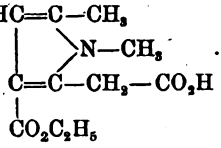
Die Konstitution der Dikaliumverbindung wird auch durch eine Pyrrolsynthese nach der Methode von L. Knorr[2]) bewiesen. Aus einer eingehenden Untersuchung sei angeführt, daß sie sich unter Bedingungen, die Verseifung ausschließen, mit β-Methylaminopropylaldehyd zu einer Estersäure von der Formel I (Schmelzp. 134—135°) kon-

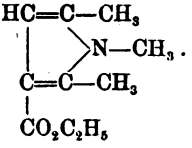
[1]) M. Dünschmann und H. v. Pechmann, diese Annalen **261**, 176 (1891). H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 4095 (1891).

[2]) Diese Annalen **236**, 296 (1886). L. Knorr und H. Lange, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2998 (1902).

Digitized by Google

densiert, die beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure in den von G. Korschun[1]) beschriebenen 1,2,5-Trimethylpyrrol-3-carbonsäureester (Schmelzp. 48—49°) von der Formel II übergeht.

I. 

II. 

Acetondicarbonäthylestersäure, $C_7H_{10}O_5$.

Die Estersäure entsteht bei vorsichtiger Esterifizierung der Acetondicarbonsäure und bei der gelinden Verseifung ihres Esters. Am leichtesten und quantitativ erhielten wir sie aus dem Anhydrid beim Übergießen mit absolutem Alkohol. Es löst sich unter schwacher Erwärmung; durch Verdampfen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur wird die Estersäure als farbloses, dickflüssiges Öl gewonnen, das mit Wasser mischbar, in Äther leicht löslich ist.

0,3252 g gaben 0,5794 CO_2 und 0,1727 H_2O.

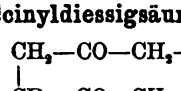
	Ber. für $C_7H_{10}O_5$	Gef.
C	48,25	48,59
H	5,79	5,94

0,1641 g erforderten zur Neutralisation 9,2 ccm $^n/_{10}$-NaOH statt berechnet 9,4 ccm.

Die Estersäure zersetzt sich bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen in Acetessigester und Kohlendioxyd.

II. Synthese der Succinyldiessigsäure.

Succinyldiessigsäurediäthylester,



(β,β'-Diketokorksäureester)

Die Elektrolyse der Acetondicarbonestersäure wird wie bei den alten Vorbildern mit konz. Lösungen des

[1]) Zentralbl. **1903**, II, 1281.

Digitized by Google

Kaliumsalzes ausgeführt. Wir verwenden das leicht zugängliche Dikaliumsalz und neutralisieren das Enolkalium mit der äquivalenten Säuremenge, am besten mit Oxalsäure.

160 ccm 1,2n-Oxalsäurelösung werden in einem Becherglase von 8 cm lichter Weite und 12 cm Höhe mit einer Kältemischung auf 0° abgekühlt. Dann trägt man 48 g Dikaliumsalz der Estersäure ein; dies kann auf einmal geschehen, da kaum eine Steigerung der Temperatur stattfindet. Ein gutes Präparat gibt ohne Kohlensäureentwicklung eine farblose Lösung, die schwach oxalsauer ist.

Als Anode diente ein 28 cm langer, 0,5 mm starker Platindraht, den wir, um die nötige Stromdichte zu erreichen, doppelt nahmen und als offene Schlinge an die Wand des Becherglases legten. Die Kathode bestand in einem Platindrahtnetz, das in einer Tonzelle bis zu ihrem oberen Rande in $^1/_3$-gesättigte Pottaschelösung tauchte. Wir führten die Elektrolyse mit 3—4 Amp. bei 12—14 Volt Spannung in 1—$1^1/_2$ Stunden aus und hielten die Temperatur bei -5 bis $+5°$.

Bald nach Beginn der Elektrolyse schieden sich feine Öltröpfchen von Succinyldiessigester aus, dann erstarrte das Öl und am Ende war die Flüssigkeit von einem farblosen, leichtflockigen Brei erfüllt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen.

Die Ausbeute betrug meistens 3 g (d. i. 12,1 Proz. der Theorie), mitunter stieg sie bis auf 5 g. Die Methylestersäure gab bei der Elektrolyse schlechtere Ausbeuten.

Der Succinyldiessigester, der in den meisten organischen Solvenzien leicht, auch in warmem Petroläther reichlich löslich ist, läßt sich aus kalter benzolischer Lösung durch Vermischen mit Petroläther und Abkühlen umkrystallisieren oder bequemer aus Alkohol, worin er sich in der Kälte ziemlich schwer löst. Er krystallisiert

Digitized by Google

daraus bei langsamer Abscheidung in 3—4 cm langen farblosen Prismen, die bei 46—47° schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt er Rotfärbung.

0,2004 g gaben 0,4069 CO_2 und 0,1287 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$	Gef.
C	55,78	55,38
H	7,03	7,19

Der Succinyldiessigester kondensiert sich innermolekular auf mehrere Arten beim Behandeln mit Natrium und Natriumäthylat und auch schon in kalter, wäßrig-alkalischer Lösung. Hierbei reagiert eine Keto- (bzw. Enol-)gruppe mit einem Methylen, während die $CO_2C_2H_5$-Gruppen unversehrt bleiben. In diesem Falle entsteht ein Kondensationsprodukt, das wahrscheinlich einen Kohlenstofffünfring enthält. Die Succinyldiessigsäure erleidet die nämliche Kondensation in alkalischer Lösung.

Succinyldiessigester löst sich leicht in 10prozentiger Natronlauge. Die farblose Flüssigkeit scheidet nach einigen Minuten reichlich in farblosen, kleinen Prismen das Natriumsalz eines um 1 Mol Wasser ärmeren Esters aus.

0,2197 g (exsiccatortrocken) gaben 0,0593 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_5Na$	Gef.
Na	8,81	8,75

Das Natriumsalz ist in Wasser mäßig löslich, in Natronlauge und in Alkohol sehr schwer. Beim Ansäuern liefert es farblose Nädelchen des freien Enols, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und von Ammonsulfat ausgesalzen wird. Es ist in Äther und in warmem Petroläther leicht löslich und krystallisiert aus letzterem in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 59,5—60°.

0,21835 g gaben 0,4793 CO_2 und 0,1329 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_5$	Gef.
C	59,97	59,86
H	6,72	6,81

Digitized by Google

Diese cyclische Verbindung zeigt auch die Reaktionen eines β-Ketonsäureesters, charakteristisch ist ihre schön blaue Reaktion mit Eisenchlorid.

Succinyldiessigsäure, $C_8H_{10}O_6$.

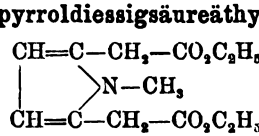
Die Verseifung des Esters gelingt leicht mit konz. Salzsäure. Man löst den Ester in 5 Teilen konz. Salzsäure und läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Wird dann die Säure im Exsiccator über Ätznatron verdunstet, so bleibt die Succinyldiessigsäure in krystallisiertem Zustand zurück. Durch Auflösen in kalten Aceton und vorsichtigen Zusatz von Benzol wird sie umkrystallisiert und in farblosen, kurzen Prismen vom Schmelzp. 117° erhalten. Beim Schmelzen entweicht Kohlensäure und es hinterbleibt ein Öl, nach Geruch und Reaktionen Acetonylaceton. Die Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure wird wie bei Acetondicarbonsäure durch Anilin katalytisch bewirkt.

Die Succinyldiessigsäure ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich, dagegen sehr schwer in Äther und fast unlöslich in Benzol und Petroläther. Sie gibt mit Eisenchlorid sofort rote Farbreaktion.

0,1342 g gaben 0,2370 CO_2 und 0,0621 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_6$	Gef.
C	47,51	48,16
H	4,99	5,18

N-Methylpyrroldiessigsäureäthylester(-2, 5),



Succinyldiessigester reagiert leicht und glatt mit Aminen. Bei gelindem Erwärmen mit einem Überschuß von konzentriertem wäßrigem Methylaminacetat löst sich der Ester und liefert sein Pyrrolderivat in quantitativer Ausbeute. Wenn eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr gibt, saugt man den entstandenen farblosen Kry-

Digitized by Google

stallbrei ab und reinigt das Produkt, das die typischen Pyrrolreaktionen zeigt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,1402 g gaben 0,3165 CO_2 und 0,0974 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{19}O_4N$	Gef.
C	61,62	61,57
H	7,56	7,77

Der Methylpyrroldiessigester krystallisiert aus warmem Alkohol in schönen langen, mitunter domatisch begrenzten Prismen vom Schmelzp. 163—164°. Er ist in Wasser unlöslich, in den üblichen organischen Solvenzien warm leicht, kalt schwer löslich.

II. Eine vollständige Synthese von r-Ekgonin und von Tropinon;

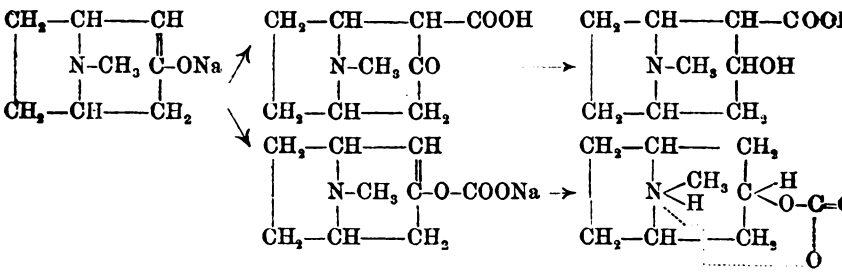
von *Richard Willstätter* und *Max Bommer*.

Theoretischer Teil.

Eine vollständige Synthese des Tropins ist in den Jahren 1901 und 1902 veröffentlicht worden, deren Bedeutung nur die einer Konstitutionsbestätigung und deren Methode im wesentlichen eine Umkehrung des Abbaus zu den Cycloheptanderivaten war. Tropin war dann das Ausgangsmaterial einer Cocainsynthese. Durch Einwirkung von Kohlensäure auf das Natriumsalz des Tropinons entstehen nach R. Willstätter und A. Bode[1]) nebeneinander seine O- und C-Carbonsäure, die durch Reduktion mit Natriumamalgam:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1457 (1901) und diese Annalen **326**, 42 (1902).

Digitized by Google



in O- und C-Carbonsäure des ψ-Tropins übergehen. Letztere ist ein r-Ekgonin. Es ist alkalibeständig und dem aus gewöhnlichem Ekgonin durch Einwirkung von Alkali entstehenden d,ψ-Ekgonin sehr ähnlich; daher ist die Benzoylverbindung seines Methylesters als Racemat nicht des gewöhnlichen Cocains, sondern des sogenannten Rechtscocains erklärt worden.

Der in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Succinyldiessigester:

$$\begin{array}{l} CH_2—CO—CH_2—CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2—CO—CH_2—CO_2C_2H_5 \end{array}$$

bietet die Möglichkeit, aus Citronensäure in wenigen Schritten Cocain und Tropin aufzubauen. War bei der alten Synthese mit dem Suberon als Ausgangsmaterial der entscheidende Schritt die Bildung der Stickstoffbrücke im Cycloheptan, so ist im neuen Fall der fünfgliedrige Ring des Tropans vorgebildet und die Aufgabe besteht in der Angliederung des Piperidinringes. Mit der Schließung des dritten Segmentes wird das Molekül des Tropans vollständig, das geringere Spannung aufweist als das Cycloheptan, trotzdem es in seiner Peripherie das Cycloheptan enthält. Der Sinn dieses synthetischen Weges ist also die Vermeidung einer eigentlichen Cycloheptanbildung.

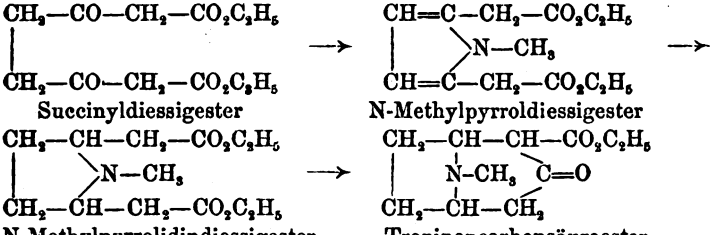
Succinyldiessigester, ein γ-Diketon, liefert mit Ammoniak und Aminen Pyrrolderivate, die sich mittels einer neuen Verbesserung der Platinmethode, nämlich mit sauerstoffhaltigem Platin nach R. Willstätter und D. Jaquet[1]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 51, 767 (1918).

Digitized by Google

zu den Pyrrolidinen hydrieren lassen. Der N-Methylpyrrolidindiessigester erfährt bei der Einwirkung von Natrium und ähnlichen Kondensationsmitteln die von W. Dieckmann[1]) entdeckte intramolekulare Acetessigesterkondensation, die bei der Bildung von Cyclopentanon- und -hexanoncarbonsäureester einen glatten Verlauf nimmt, einen wenig befriedigenden freilich bei dem Cycloheptanderivat aus Korksäureester.

Wir erhielten nach dieser Methode den Ester der Tropinoncarbonsäure, des Zwischenproduktes der Cocainsynthese von Willstätter und Bode:

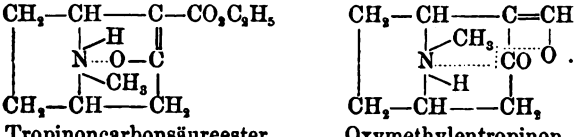


Succinyldiessigester — N-Methylpyrroldiessigester

N-Methylpyrrolidindiessigester — Tropinoncarbonsäureester

Die Ausbeute bei dieser Kondensation des N-Methylpyrrolidindiessigesters, welcher ein Gemisch der für die Ringschließung günstigen cis-Verbindung und des dafür ungünstigen cistrans-Isomeren sein kann, betrug ein Viertel der Theorie.

Der Tropinoncarbonsäureester ist nicht isoliert worden, da seine Löslichkeitsverhältnisse dafür ungünstig zu sein scheinen. In dem Amino-β-ketonsäureester sättigt sich nämlich die Enolgruppe mit dem basischen Stickstoff salzartig ab, ähnlich wie bei dem Oxymethylentropinon[2]) von der Konstitution:



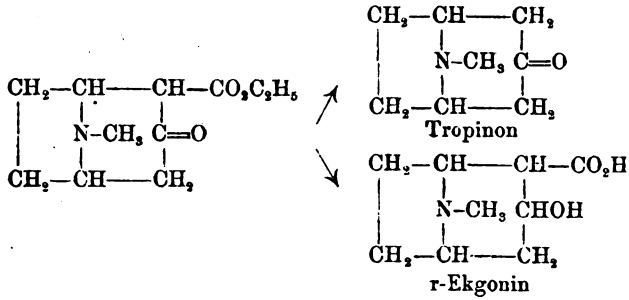
Tropinoncarbonsäureester — Oxymethylentropinon

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 102 und 965 (1894); diese Annalen 317, 27 (1901).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 359 (1900).

Digitized by Google

Die Verarbeitung des Tropinoncarbonsäureesters geschah nach zwei Richtungen. Ein Weg war für die Ausbeute bestimmend, ein zweiter für die Konstitution des Zwischenproduktes beweisend:



Der Tropinoncarbonsäureester lieferte beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Tropinon, das wir mit dem Keton aus Tropin identifiziert haben, und er wurde durch Reduktion mit Natriumamalgam in einen Ekgoninester verwandelt, der sich mit dem r-Ekgoninester von Willstätter und Bode identisch erwies.

Von den möglichen vier racemischen Cocainen ist also nur eines erhalten worden. In der Mutterlauge des synthetischen Ekgoninesters findet sich allerdings in geringer Menge ein Isomeres, das nach seinem Verhalten[1]) dem gewöhnlichen Cocain entspricht. Es konnte aber, da seine Menge sehr gering war, noch nicht untersucht werden.

Die räumlichen Verhältnisse in der Tropangruppe.[2])

Ecgonin enthält vier, Tropan zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Von den hiernach berechneten Stereoisomeren kommt ein Teil in Wegfall durch intramoleku-

[1]) Sein Jodmethylat wird von Natronlauge sehr leicht unter Entbindung von Dimethylamin gespalten, während das Derivat des r-Ekgonins und das des bekannten Rechtsekgoninesters, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, viel beständiger ist.

[2]) Vgl. den ausführlichen Abschnitt in der Dissertation von M. Bommer (Techn. Hochschule Zürich 1917).

Digitized by Google

lare Kompensation, ein anderer infolge besonderer Spannungsverhältnisse.

Das bicyclische Tropan enthält drei Segmente durch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome verbunden, die man Brückenträger nennen kann. Es entspricht in den räumlichen Verhältnissen, da die Beteiligung des Stickstoffatoms keinen Unterschied bedingt, anderen bicyclischen und zwar den isobicyclischen Körpern, z. B. dem Campher dessen Raumverhältnisse O. Aschan[1]) erörtert hat.

Die sämtlichen möglichen Formen, die durch die Kombination der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome entstehen können, sind die folgenden:

Die Kombinationen d l und l d lassen sich räumlich in ungezwungener Weise anordnen, indem alle drei Valenzen der Brückenträger von vornherein konvergieren. In der Verbindungslinie der Brückenträger schneiden sich die drei Ebenen, in denen je eines der Segmente liegt. Welches von diesen Brücke genannt wird, ist willkürlich. Die Valenzen der asymmetrischen Kohlenstoffatome werden durch die Ringbildung nicht oder sehr wenig aus ihren Richtungen abgelenkt.

Gegenteiliges gilt für die Kombinationen d d und l l.

Hier lassen sich nicht alle drei Paare zusammengehörender Valenzen zum Kongruieren bringen. Sobald man zwei von ihnen durch Segmente verbindet, liegen die dritten Valenzen diesseits und jenseits der entstandenen Fläche. Eine nur aus einem, zwei oder drei Gliedern bestehende Brücke müßte die Valenzen, um sie zu verbinden, außerordentlich stark ablenken. Eine Verbindung zwischen derart divergierenden Valenzen würde eine noch weit stärkere Valenzablenkung bedingen als bei dem schon instabilen Anhydrid der cistrans-Hexahydrophthalsäure.

Indem man die Möglichkeit dieser Formen verwirft, wird die Zahl der Isomeren auf die Hälfte vermindert (auf die Kombinationen d l und l d).

[1]) Diese Annalen **316**, 196 (1901).

Digitized by Google

Wenn ferner die Segmente nicht asymmetrisch substituiert sind, werden die Brückenträger Bild und Spiegelbild und kompensieren sich intramolekular. Die beiden Formen l d und d l werden dadurch inaktiv und zu einer identischen, einzigen Form.

Dies ist der Fall (wie von cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid) von Tropan selbst, von Tropinon, von N-Methylgranatanin.

Zu derselben Ansicht kam auf anderem Wege J. Gadamer[1]), als es ihm gelang, die aus Tropin entstehende r-Tropinsäure in ihre aktiven Komponenten zu spalten. Dieser Versuch wurde als eine Bestätigung dafür angesehen, daß auch im Tropin zwei, und zwar entgegengesetzt gleiche, optisch aktive Kohlenstoffatome vorkommen. Nach dem Ergebnisse könnte freilich Tropin ebensogut ein Racemat sein.

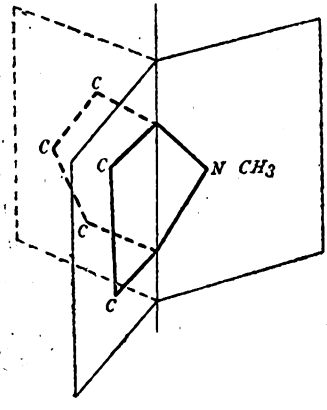


Fig. 1.

Die Betrachtung betraf das Tropan. Bei den Veränderungen in seinem Molekül von der Raumformel (Fig. 1.) sind die Fälle zu unterscheiden:

1. in denen die innermolekulare Symmetrie des Tropans aufgehoben wird und
2. in denen Cistransisomerie in bezug auf zwei Segmente durch Substitution im dritten hinzutritt. Die Cistransisomerie werde zweckmäßig auf das stickstoffhaltige Segment bezogen.

Zu 1. Eine Veränderung kann in der Nachbarschaft entweder zum d- oder zum l-Brückenträger erfolgen. Hiernach sind zwei optisch aktive, entgegengesetzt

[1]) Arch. d. Pharm. 239, 294 und 663 (1901). J. Gadamer und T. Amenomiya, Arch. d. Pharm 242, 1 (1904).

Digitized by Google

drehende Verbindungen möglich, wirkliche Antipoden; sie vereinigen sich zum Racemat. Dies ist der Fall eines mit Tropinon stellungsisomeren Ketotropans und der des Tropidins, das aus Tropin racemisch entsteht und noch nicht gespalten wurde.

Zu 2. Die Cistransisomerie bedingende Substitution kann ohne Störung der Symmetrie des Tropanmoleküls erfolgen. Dann entstehen zwei optisch inaktive Formen die nicht Bild und Spiegelbild sind und die sich daher chemisch und physiologisch wesentlich unterscheiden. Solche Isomere werden als Tropin und ψ-Tropin (Fig. 2.),

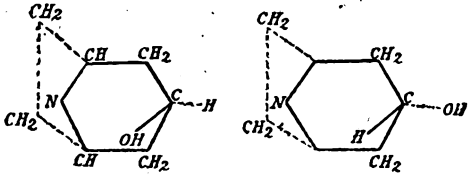


Fig. 2.

als Tropylamin und ψ-Tropylamin unterschieden.

In diesem Punkte weicht die Erklärung von der Anschauung Gadamers ab, der die Cistransisomerie auf die Beziehung zwischen dem Hydroxyl und der an den Stickstoff gebundenen Methylgruppe zurückführt, also voraussetzt, daß die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen.

Die unter 1. und 2. erörterten Veränderungen können drittens gleichzeitig eintreten und zwar schon durch einen einzigen Substituenten, so beim Isotropylamin und beim Hydroekgonidin (Tropancarbonsäure). Dann sind vier Isomere möglich (Fig. 3):

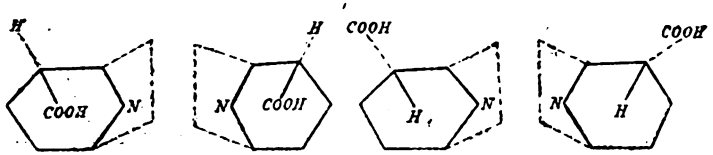


Fig. 3.

Digitized by Google

Ein solcher Isomeriefall war nicht bekannt, bis vor kurzem J. v. Braun und E. Müller[1]) die Bildung von zwei Hydroekgonidinen aus Anhydroekgonin mitgeteilt haben.

Aus dieser Beobachtung ergibt sich übrigens, daß Anhydroekgonin die Doppelbindung in α,β-Stellung hat. Es entspricht, da das Carboxyl dann keine Cistransisomerie bedingt, in den optischen Verhältnissen dem Tropidin.

Cocain, Ekgonin.

Beim Ekgonin (Tropincarbonsäure) treten die besprochenen Veränderungen des Tropans gleichzeitig auf: durch das Hydroxyl wird Cistransisomerie hervorgerufen, durch das Carboxyl wird, je nachdem es dem d- oder l-Brückenträger benachbart ist, optische Isomerie und wiederum Cistransisomerie bedingt.

Daher sind Ekgonin und Cocain in 4d- und in 4l-Formen möglich, mithin in vier chemisch verschiedenen Racematen. Die nebenstehende schematische Zeichnung, worin die drei Tropansegmente vertikal auf das Papier projiziert sind, stellt die acht isomeren Ekgonine und Cocaine dar (Fig. 4).

Hinsichtlich der vom Carboxyl bedingten Cistransisomerie existieren fast keine Anhaltspunkte. Da wir im Ekgonin intramolekulare Salzbildung annehmen, so wären wir geneigt anzunehmen, daß von den freien Carbonsäuren nur die cis-Formen auftreten, wodurch sich die angeführten Isomeren auf die Hälfte vermindern würden. Für den Ester des Hydroekgonidins ist es aber J. v. Braun und E. Müller in der erwähnten Arbeit vor kurzem gelungen, die vom Carboxyl bedingte Cistransisomerie zu verwirklichen, indem sie Anhydroekgoninester einerseits mit Platin und Wasserstoff, andrerseits mit Natrium und Amylalkohohol reduzierten.

Von den Cocainen und Ekgoninen sind zwei optisch aktive und ein Racemat bekannt.

Das alkalilabile l-Ekgonin und das alkalistabile

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 51, 235 (1918).

Digitized by Google

d-Ekgonin sind nicht Antipoden. Sie entsprechen dem Tropin und ψ-Tropin und werden daher als l-Ekgonin und

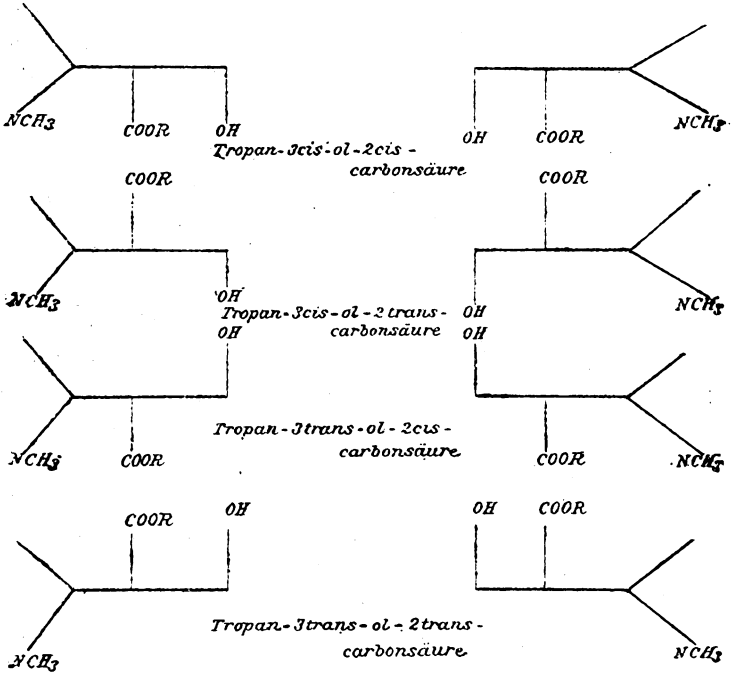


Fig. 4.

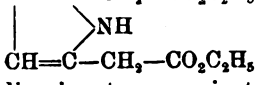
d,ψ-Ekgonin unterschieden.[1]) Ihre Racemisierung ist theoretisch möglich, aber bei vielen Versuchen nicht gelungen.

Das synthetisch erhaltene Racemat ist r,ψ-Ekgonin.

Experimenteller Teil.

I. Pyrrolderivate.

Pyrroldiessigsäureäthylester(-2,5),



Der Succinyldiessigester reagiert bei gelindem Erwärmen mit Ammonacetat und löst sich darin. Das

[1]) R. Willstätter und A. Bode, diese Annalen 326, 46 (1902).

Digitized by Google

Pyrrolderivat krystallisiert rasch aus, es bildet farblose, domatisch begrenzte Prismen vom Schmelzp. 74—75°, die sich aus Alkohol gut umkrystallisieren lassen. Beim Liegen an der Luft bräunen sie sich. In den organischen Lösungsmitteln ist der Ester viel leichter löslich als sein N-Methylderivat.

0,1399 g gaben 0,3094 CO_2 und 0,0901 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{17}O_4N$	Gef.
C	60,21	60,31
H	7,17	7,20

N-Methylpyrroldiessigsäure(-2,5), $C_9H_{11}O_4N$.

Der von Willstätter und Pfannenstiel beschriebene Äthylester wird mit 10prozentiger methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Das auskrystallisierte Dikaliumsalz filtriert man ab und fällt daraus mit Salzsäure die freie Carbonsäure. Sie ist in Wasser mäßig löslich, in verdünnter Mineralsäure und in Alkohol schwer löslich. Aus warmem Wasser krystallisiert sie in nicht leicht farblos zu erhaltenden rhombenförmigen Täfelchen, die im Schmelzpunktrohre, je nach der Art des Erhitzens, um 150° unter Zersetzung und Kohlensäureverlust schmelzen.

0,1104 g erforderten 11,20 ccm $^n/_{10}$-NaOH anstatt ber. 11,21 (mit Phenolphthalein).

0,1682 g gaben 0,3387 CO_2 und 0,0861 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{11}O_4N$	Gef.
C	54,82	54,79
H	5,58	5,73

Der *Methylester* bildet beim Krystallisieren aus Alkohol lange, dünne Prismen, die meist nadlig ausgebildet, mitunter schief abgeschnitten sind. Schmelzpunkt 170—171°.

0,1770 g gaben 0,3814 CO_2 und 0,1101 H_2O.

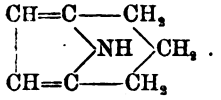
	Ber. für $C_{11}H_{15}O_4N$	Gef.
C	58,63	58,77
H	6,72	6,96

Digitized by Google

Kondensationsversuch.

Beim N-Methylpyrroldiessigester gelingt innere Acetessigesterkondensation nicht. Die Versuche wurden mit Natriumamid und -äthylat, mit und ohne Verdünnungsmittel ausgeführt. Eine Reaktion trat schon bei 100 bis 120° ein, aber die Produkte, obwohl in Soda löslich und beim Sättigen mit Kohlensäure extrahierbar, waren tiefbraun und hochmolekular.

Die Synthese einer dem Tropinoncarbonsäureester entsprechenden wasserstoffärmeren Verbindung erscheint bei räumlicher Betrachtung der Formel ausgeschlossen. Die Substituenten des Pyrrols sind in der Ringebene anzunehmen. Daher würde bei der Verkettung zweier Substituenten des Pyrrols mit einem Brückenglied ein in der Ebene liegendes Gebilde folgender Formel entstehen:



Die Valenzen wären in außerordentlichem Maße abgelenkt; in einem der Ringe würden einspringende Winkel auftreten. Auch beim Benzol kann man, obwohl der Sechsring nicht ganz so ungünstige Aussichten dafür bietet, nicht an zwei meta- oder paraständige Kohlenstoffatome mittels eines zwei- oder dreigliedrigen Segmentes einen Ring angliedern.

Eine Ausnahme scheint das Dihydro-p-indol von J. v. Braun[1]) zu bedeuten. Allein die Existenz dieser Verbindung ist nicht überzeugend nachgewiesen. Ihre große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Dihydroindol und der Übergang in die vom Indol nicht zu unterscheidende wasserstoffärmere Base läßt trotz der Sorgfalt, mit der die Reinheit der Ausgangsprodukte erwogen wurde, den Ringschluß in Parastellung sehr ungewiß erscheinen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1274 (1912).

Digitized by Google

II. Pyrrolidinderivate.

Hydrierung.

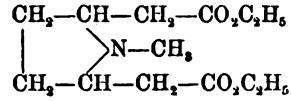
Die Hydrierung ist nach der üblichen Methode mit Platin in Eisessig nicht ausführbar. Anfangs wird etwas Wasserstoff verbraucht, die Absorption kommt aber rasch zum Stillstand. Die von K. Hess[1]) angegebene Abänderung, die im peinlichen Ausschluß von Sauerstoff besteht, ist hier ohne Nutzen. Im Gegenteil gelingt die Reduktion glatt nach dem neuen Verfahren von R. Willstätter und D. Jacquet[2]) mit Hilfe von sauerstoffhaltigem Platin.

10 g N-Methylpyrroldiessigester, mit 0,45 g Platinmohr in Eisessig suspendiert, nahmen in 9 Stunden unter fünfmal erforderlicher Aktivierung 1960 ccm Wasserstoff auf (reduziert auf 0° und 760 mm), wovon 150 ccm vom absorbierten Sauerstoff verbraucht wurden; das berechnete Volumen betrug 1784 ccm.

Der Methylester verhielt sich ebenso.

Bei der Hydrierung löst sich der Ester im Eisessig. Man filtriert vom Platin, verdünnt und macht mit Pottasche alkalisch; dann scheidet sich der Ester ölig ab und wird ausgeäthert.

N-Methylpyrrolidindiessigsäureäthylester,



Es ist möglich, daß sich der Ester aus den Cistransisomeren zusammensetzt. Sein Siedepunkt war aber scharf 162,5° unter 9 mm (Quecksilber im Dampf). Er bildet ein farbloses, dünnflüssiges Öl, das alkalisch reagiert und das zum Lösen in der Kälte 60—70 Teile Wasser erfordert, in der Wärme noch viel mehr. Mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure entstehen gut krystallisierende, schwer lösliche Salze.

[1]) Ber. d. d. chem Ges. **46**, 3120 (1913).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 767 (1918).

Digitized by Google

0,2597 g gaben 0,5770 CO_2 und 0,2078 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{23}O_4N$	Gef.
C	60,66	60,60
H	8,94	8,95

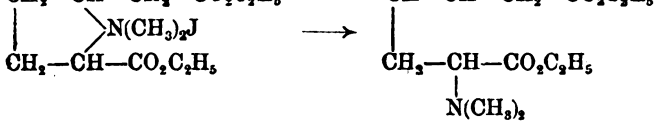
Der *Dimethylester* ist ähnlich, aber schon in 6 bis 7 Teilen kalten Wassers löslich; er siedet unter 12 mm Druck konstant bei 155,5°.

0,1474 g gaben 0,3108 CO_2 und 0,1114 H_2O.

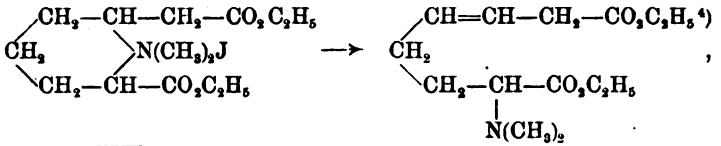
	Ber. für $C_{11}H_{19}O_4N$	Gef.
C	57,60	57,51
H	8,36	8,46

Erschöpfende Methylierung.

Das beschriebene Pyrrolidinderivat ist ein willkommenes Material für die Untersuchung der erschöpfenden Methylierung. Die auffällige Eigentümlichkeit des nächstniedrigen Homologen, des Tropinsäureesters, dessen Jodmethylat von Alkalicarbonat bei gelinder Wärme zum des-Methyltropinsäureester geöffnet wird[1]), ist auf β-Stellung eines Carboxyls zur Ammoniumgruppe zurückgeführt worden.[2])



In der Tat verhält sich der kernhomologe Methylgranatsäureester nach A. Piccinini[3]) gleich:



[1]) R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3271 (1895) und 31, 1534 (1898).

[2]) R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 591 (1902).

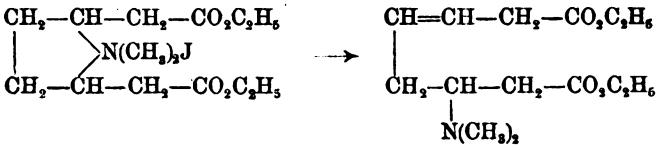
[3]) Rend. d. R. Acc. d. Lincei VIII, 2. sem., 135 (1899).

[4]) Die hypothetische Formel der des-Dimethylgranatsäure von Piccinini ist nun zu berichtigen. Sie ist nicht β-, sondern α-Aminosäure.

Digitized by Google

hingegen N-Methylpyrrolidin- und -piperidin-α_1,α_2-dicarbonsäureester[1]) ganz anders; ihre Jodmethylate sind beständig.

Der Methylpyrrolidindiessigester entspricht beim Abbau genau seinem Vorbild, dem Tropinsäureester:



Das Endprodukt ist eine *Octadiëndisäure.* Sie ist nicht identisch mit der von A. Piccinini beim Abbau des Pseudopelletierins erhaltenen Säure $C_8H_{10}O_4$. Wahrscheinlich enthält die letztere die Doppelbindungen in Δ^3 und Δ^1:

$$CO_2H-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CO_2H,$$

das neue Isomere beide in Δ^2:

$$CO_2H-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2-CO_2H.$$

N-Methylpyrrolidindiessigesterjodmethylat. Der Ester reagiert auch unverdünnt mit Jodmethyl so langsam, daß die Bildung des krystallisierenden Jodmethylates mehrere Tage erfordert. Es ist in Wasser und Alkohol spielend, auch in Essigester leicht löslich und krystallisiert aus der alkoholischen Lösung bei tiefem Abkühlen in Täfelchen vom Schmelzp. 78°.

24,92 mg gaben 14,95 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_{26}O_4NJ$	Gef.
J	31,8	32,4

Zur Aufspaltung erwärmten wir das Jodid mit konz. Kaliumcarbonatlösung und zwar, um Verseifung der Estergruppen zu vermeiden, nur wenige Minuten bis auf 60°. Das Ammoniumsalz verwandelt sich in ein oben schwimmendes Öl, das mit Äther mischbar ist. Dasselbe ist in Wasser mäßig löslich und reagiert alkalisch; es

[1]) R. Willstätter und R. Lessing, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2065 (1902).

Digitized by Google

addiert in rascher Reaktion von neuem Jodmethyl. Das zweite, ebenfalls krystallisierte Jodid wird beim Kochen mit Natronlauge unter Entbindung von Trimethylamin gespalten. Beim Ansäuern krystallisiert in haarfeinen Nädelchen die ungesättigte Säure aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem beträchtlich löslich ist. Ihr Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig und liegt unscharf bei 260°; die Octadiëndisäure von Piccinini schmolz bei 228°.

0,1002 g gaben 0,2069 CO_2 und 0,0537 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{10}O_4$	Gef.
C	56,44	56,30
H	5,93	5,99

III. Tropanderivate.

Die Kondensation.

Die innere Kondensation des Pyrrolidindiessigesters läßt sich mit Natriumäthylat, Natriumamid und am besten mit pulverförmigem Natriummetall bewirken. Zur Einleitung der Reaktion muß die Temperatur hochgesteigert werden, auf etwa 170° (Therm. in der Masse). Dann wird aber so viel Wärme frei, daß sich viel von dem Produkt unter Entwicklung von Methylamin zersetzen kann. Mit einem kleinen Kunstgriff, nämlich durch Zusatz von Cymol (Siedep. 175°), wird diese Gefahr vermindert und die Ausbeute verbessert.

N-Methylpyrrolidindiessigsäureäthylester wird in Mengen von 10 g mit dem gleichen Gewicht Cymol verdünnt und mit 2 g feinstem Natriumpulver in einem möglichst kleinen Kölbchen mit abwärts gerichtetem Kühler im Ölbad erhitzt. Erst über 160° tritt starkes Aufwallen ein und es entsteht Alkohol, der zum Teil abdestilliert, zum Teil vom Natrium gebunden wird. Es scheint zweckmäßig zu sein, die Entfernung des Alkohols zu begünstigen. Mit ihm entweicht etwas Methylamin. Die Temperatur steigt kaum über 172°. In 10 Minuten

Digitized by Google

ist die Reaktion beendet, und das Produkt, das man rasch abkühlt, erstarrt zu einer bräunlichen Masse, die sich in Wasser klar und mit wenig Farbe löst. Von unverändertem Ester kann man nur wenig ausäthern.

Der Dimethylester zeigt das gleiche Verhalten bei der Kondensation, aber die Zersetzung ist stärker und die Ausbeute schlechter.

Das Kondensationsprodukt enthält den Tropinoncarbonsäureester. Die angesäuerte Lösung gibt mit Eisenchlorid intensive und beständige Violettfärbung. Beim Sättigen mit Pottasche scheidet sich der Ester als dickes, bräunliches Öl ab, das beim Stehen in der Kälte zur Krystallisation neigt. Die Löslichkeitsverhältnisse, nicht die einer gewöhnlichen Base, sondern eher die einer Ammoniumverbindung, sind für die Isolierung ungünstig. Das Rohprodukt ist in Wasser spielend, in Alkohol sehr leicht löslich, in Amylalkohol wenig, in Äther und Chloroform fast unlöslich.

Tropinon.

Das Kondensationsprodukt liefert Tropinon durch die Ketonspaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Ausbeute an entstandenem β-Ketonsäureester wird daher durch eines der charakteristischen und schwer löslichen Derivate des Ketons bestimmt. Aus 8 g Pyrrolidindiessigester gewannen wir 2,9 g Tropinonpikrat entsprechend 24,8 Prozent der theoretischen Ausbeute; der Dimethylester, ebenfalls 8 g, lieferte 0,9 g Pikrat, d. i. 6,8 Proz. der Theorie.

Das Reaktionsprodukt aus 8 g Ester wurde in mit Äther überschichtete 10prozentige Schwefelsäure eingetragen. Nach dem Abheben der ätherischen Cymollösung säuerte man die Flüssigkeit mit stärkerer Säure zu einem Gehalt von 10 Proz. H_2SO_4 an und kochte einige Stunden unter Rückfluß, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Darauf sättigten wir die Flüssigkeit mit Ätzkali und extrahierten sie erschöpfend

Digitized by Google

mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit ätherischer Pikrinsäure gefällt und der Äther über dem Pikrate auf $^1/_2$ Liter eingeengt. Dann filtrierten wir das Pikrat ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 220° schmolz nnd mit der Beschreibung von Willstätter[1]) übereinstimmte.

Aus dem pikrinsauren Salz wurde die Base mit Kalilauge frei gemacht. Das Rohprodukt krystallisierte in flachen Spießen vom Schmelzp. 39°, während reines, trockenes Tropinon bei 41—42° schmilzt. Das synthetische Präparat stimmte mit dem Derivat des natürlichen Tropins in allen Merkmalen überein, besonders in der charakteristischen Dibenzalverbindung[2]), die in gelben Prismen krystallisierte und bei 151° schmolz. (Nach Willstätter 152°; Mischprobe 151°).

I. 20,555 mg gaben 62,60 CO_2 und 12,585 H_2O.
II. 20,060 mg „ 61,24 CO_2 „ 11,67 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{13}ON$	Gef. I	Gef. II
C	60,24	60,57	60,62
H	8,62	8,45	8,76

Die krystallographische Untersuchung der Dibenzalverbindung von synthetischem Tropinon sowie aus der Base pflanzlicher Herkunft verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Herm. Steinmetz im Institut des Hrn. Geheimrat von Groth. Er fand die beiden Präparate identisch. In jedem von ihnen zeigten sich rhombische und monokline Krystalle. Bei raschem Abkühlen warmer Lösungen in Alkohol oder Aceton entstehen die rhombischen, bei langsamem Verdunsten der Lösungen bei 20° die monoklinen Krystalle.

1. Labile, rhombisch bipyramidale Form:

$$a : b : c = 0{,}3975 : 1 : 0{,}3453$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 293 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 731 (1897); **30**, 2716 (1897); **31**, 1588 (1898).

Digitized by Google

Beobachtete Formen: m{110}, r{101}, q{011}. Prismatische Krystalle nach m, am Ende häufig nur r; untergeordnet q.

2. Stabile, monoklin prismatische Form.

$$a : b : c = 3{,}0389 : 1 : 1{,}8895; \quad \beta = 111^\circ\ 33'.$$

Beobachtete Formen: a{100}, o{001}, m{110}, r{101}, $\varrho\{10\bar{1}\}$.

Stets nach der b-Achse prismatisch ausgebildete Krystalle, bald nach a, bald nach c etwas taflig. ϱ zwar meist schmäler, aber häufiger vorhanden als r.

r,ψ-Ekgoninmethylester, $C_{10}H_{17}O_3N$.

Während für die Ausbeute an Tropinoncarbonsäureester bei der Synthese nur das erhaltene Tropinon maßgebend ist, wird die Existenz des nicht analysierten β-Ketonsäureesters durch sein Reduktionsprodukt, den Ekgoninester, bewiesen. Wie die wenig beständige Tropinoncarbonsäure bei der partiellen Synthese von Willstätter und Bode sofort mit Natriumamalgam auf r-Ekgonin verarbeitet wurde, so ist nun das Rohprodukt der Einwirkung von Natrium auf Pyrrolidindiessigester durch Reduktion in den bekannten krystallisierenden r-Ekgoninester, der sich von viel sirupösen Nebenprodukten trennen ließ, übergeführt und in dieser Form identifiziert worden. Obwohl dafür der Methylester nötig war, verdiente für die Kondensation der Äthylester der Pyrrolidindiessigsäure den Vorzug. Wir verwandelten den Ekgoninäthylester durch Umestern oder Verseifen und Wiederverestern in die Methylverbindung.

Für eine Darstellung dienten 40 g, für eine Wiederholung 25 g Methylpyrrolidindiessigester. Im letzteren Fall betrug nach verschiedenen Reinigungsvornahmen die Ausbeute an Krystallen des Ekgoninmethylesters 0,6 g, die sich aus 4,6 g öligem Produkt, von in der Hauptsache gleicher Zusammensetzung, ausgeschieden hatten.

Das Produkt der Kondensation (aus 25 g) trugen wir unter Kühlung in Eiswasser ein und stumpften zu

Digitized by Google

gleicher Zeit, um Zersetzung des Tropinoncarbonsäureesters zu verhüten, das Alkali durch Einleiten von Kohlensäure ab. Etwas unveränderten Pyrrolidindiessigester entfernten wir zunächst zusammen mit dem Cymo durch wiederholtes Ausäthern, wodurch kein Ketonsäureester verloren geht; dann wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und von Harz abfiltriert. Darauf reduzierten wir in der durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure stets schwach sauer gehaltenen Flüssigkeit unter Kühlung und starkem Rühren mit einem Überschuß von eisenfreiem Natriumamalgam so lange, bis die Eisenchloridreaktion ausblieb. Man trennte vom Quecksilber ab, säuerte zu einem Gehalt von 5 Proz. Chlorwasserstoff an und verseifte durch stundenlanges Kochen am Rückflußkühler. Dann wurde neutralisiert, völlig eingedampft und die scharf getrocknete braune Salzmasse in 800 ccm Holzgeist suspendiert und mit Chlorwasserstoff bearbeitet. Bei der üblichen Isolierung des Esters mit Pottasche und Äther blieb eine größere Menge dicken bräunlichen Öles ungelöst zurück. Die ätherische Lösung hinterließ ein gelbliches, ziemlich leichtflüssiges Öl, das bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Wir verdünnten ihn mit Essigester, worin sich der r-Ekgoninester schwer löst, und trennten so die Krystalle von den öligen Nebenprodukten.

Der r,ψ-Ekgoninmethylester bildete Prismen, die sofort und nach nochmaligem Umkrystallisieren den von Willstätter und Bode angegebenen Schmelzp. 125 bis 126° zeigten und bei der Mischprobe mit dem Präparat der alten partiellen Synthese behielten.

20,505 mg gaben 45,54 CO_2 und 15,97 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
C	60,24	60,57
H	8,62	8,76

Das Jodmethylat des Esters krystallisierte aus Alkohol in büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 182,5°, wie Willstätter und Bode angegeben haben.

Digitized by Google

d,ψ-Cocain. Den Ester erwärmten wir in Toluollösung mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Toluols unter vermindertem Druck wurde der hinterbleibende Sirup mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure verrieben und durch Ausäthern von Benzoesäureanhydrid befreit. Aus dem salzsauren Salze erhielten wir durch Versetzen mit Soda und Ausäthern das Cocain in fast quantitativer Ausbeute. Es wirkte anästhetisch. Aus Ligroin krystallisierte es in prächtigen, sechsseitigen Blättchen, die bei 81,5° schmolzen (nach Willstätter und Bode ziemlich scharf bei 80°) und im übrigen mit der Beschreibung von Willstätter und Bode übereinstimmten.

0,0912 g gaben 0,0573 CO_2 und 0,2256 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{21}O_4N$	Gef.
C	67,27	67,46
H	6,99	7,00

Hr. Dr. Steinmetz, der das r-Cocain 1902 gemessen hatte, war so freundlich, auch das neue Präparat krystallographisch zu untersuchen und uns die folgenden Angaben zu machen.

„Drei Kryställchen, die aus Ligroin krystallisiert worden waren, zeigten geometrisch völlige Identität mit dem früher gemessenen, von Willstätter und Bode dargestellten r-Cocain. Die Kombination war die gleiche, Täfelchen und kurze Prismen von c {001}, a {100}, m {110}. Die Flächen waren aber gut spiegelnd, und das von diesem Material abgeleitete Achsenverhältnis dürfte genauer als das früher aufgestellt sein.

	Beobachtet	Berechnet
a : c = (100) : (001) =	*60° 32′	
m : m = (110) : ($1\bar{1}0$) =	*103° 8′	
c : m = (001) : (110) =	72° 9′	72° 11½′
a : b = 1,4474		

Ohne deutliche Spaltbarkeit. Ätzfiguren auf c symmetrisch."

Digitized by Google

Verhalten des ψ-Ekgoninesters bei erschöpfender Methylierung.

Bekanntlich werden die Jodmethylate der Ekgonin- und Anhydroekgoninester durch Kochen mit Alkalien in Dimethylamin und Cycloheptatriencarbonsäure gespalten.[1]) In dieser Reaktion unterscheiden sich voneinander einerseits gewöhnliches Ekgonin, andrerseits das sog. Rechtsekgonin und das synthetische Racemat in merkwürdiger Weise, was bisher übersehen worden ist.

Beim gewöhnlichen Ecgoninesterjodmethylat tritt die Spaltung sehr leicht ein; es entbindet beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge sofort Dimethylamin. Die isomere Verbindung ist weit beständiger, so daß das Jodmethylat im kurzen Reagenzglasversuch überhaupt nicht die Spaltung zeigt.

0,5 g reinstes d-Ekgoninesterjodmethylat gaben bei 10 Minuten langem Kochen mit 10 ccm 10 prozentiger Natronlauge keine Spur von Dimethylamin, während unter genau gleichen Umständen das gewöhnliche l-Ekgoninderivat schon in einer Minute völlig gespalten war.

Erst bei langem Kochen der ψ-Ekgoninverbindung mit konzentrierterem Alkali tritt die Aufspaltung ebenfalls ein. 1 g d-Ekgoninester war nach zweistündigem Erhitzen mit 50 g 25 prozentiger Natronlauge am absteigenden Kühler, aber unter Ergänzung des abdestillierenden Wassers, zur Hälfte zersetzt.

Das Jodmethylat aus synthetischem r-Ekgoninester verhält sich genau wie das des Rechtsekgoninesters. Dadurch wird die Annahme von Willstätter und Bode bewiesen, daß das synthetische Ekgonin nicht zum natürlichen l-Ekgonin gehört und die Wahrscheinlichkeit verstärkt, daß es das Racemat des sogenannten Rechtsekgonins ist.

---

[1]) A. Einhorn und Y. Tahara, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 324 (1893); A. Einhorn und A. Friedländler, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1482 (1893). — R. Willstätter und A. Bode, diese Annalen **326**, 69 (1902).

Digitized by Google

III. Darstellung von Formaldehyd aus Äthylen;

von *Richard Willstätter* und *Max Bommer*.

(Eingelaufen am 29. September 1918.)[1]

Zur Geschichte.

Nach dem Handbuch von Beilstein[2]) soll Äthylen mit Sauerstoff bei 400° viel Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ liefern. Dieser Notiz liegt eine kurze Angabe von Schützenberger[3]) zugrunde: „Un mélange d'éthylène en excès et d'oxygène, dirigé à travers un tube en verre chauffé vers 400° sur une grille d'analyse, fournit des proportions notables d'oxyde de methylène."[4]) Die Mengen von Formaldehyd, die der Versuch ergibt, sind gering; die Temperatur hat Schützenberger viel zu niedrig angegeben.

Im Verlaufe seiner sorgfältigen Untersuchungen über die langsame Verbrennung der einfachsten Kohlenwasserstoffe hat W. A. Bone gemeinsam mit R. V. Wheeler[5]) die Oxydation des Äthylens geprüft und zwar in zwei Versuchsreihen, nämlich bei 250—400° unter einem Druck von $1^3/_4$—$2^1/_3$ Atm. in zugeschmolzenen Glaskugeln und in dem aus seiner Arbeit über die Oxydation des Methans[6]) bekannten Zirkulationsapparate bei 300—500° unter vermindertem Druck. Das Äthylen war mit dem halben,

[1]) Die Abhandlung wurde unter dem angeführten Datum von Herrn O. Wallach für die Annalen angenommen, die Drucklegung aber mit Rücksicht auf die Patentierung des beschriebenen Prozesses bis nach Friedensschluß verschoben. Willstätter.

[2]) III. Aufl., Bd. 1, S. 112.

[3]) Bull. soc. chim. 31, 482 (1879).

[4]) Die gleichzeitige Angabe von Schützenberger: „Un mélange d'éthylène et d'acide carbonique, chauffé vers 400°, donne de l'aldehyde ordinaire" finden wir nicht bestätigt.

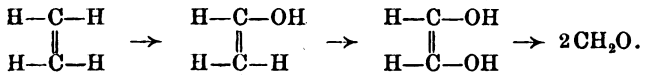
[5]) Journ. chem. soc. 85, 1637 (1904).

[6]) W. A. Bone und R. V. Wheeler, Journ. chem. soc. 83, 1074 (1903).

Digitized by Google

gleichen, doppelten oder vierfachen Volumen Sauerstoff vermischt; die Versuchsdauer belief sich auf eine Anzahl von Stunden oder Tagen. Den Verlauf der Oxydation verfolgten Bone und Wheeler durch genaue Gasanalysen und bei den Versuchen mit dem strömenden Gase durch Druckmessung. Sie bewiesen das Auftreten von Formaldehyd, dessen Menge aber nie direkt bestimmt wurde, sondern nur aus der Differenz zwischen verbrauchtem Äthylen und gebildetem $CO+CO_2$ hervorgeht. Beispielsweise war in einem Versuche bei 405 bis 410° in $2^3/_4$ Tagen Äthylen entsprechend 114,3 mm Druck verbraucht und $CO+CO_2$ entsprechend 150,2 mm gebildet; der vorhandene Formaldehyd dürfte daher einer Äthylenmenge von 39,2 mm Druck entsprochen haben.

Bone und Wheeler erklärten die Bildung von Formaldehyd durch Hydroxylierung des Kohlenwasserstoffs zum Vinylalkohol und Dioxyäthylen und durch Zersetzung des letzteren nach folgendem Schema:



Für praktische Zwecke müssen andere Verhältnisse gesucht werden, nämlich Bedingungen, unter denen der Formaldehyd mit großer Geschwindigkeit entsteht und mit geringer zerfällt.

Grundlagen der Methode.

Erst bei Temperaturen von über 500° wird Äthylen durch molekularen Sauerstoff rasch oxydiert. Unter den Versuchsbedingungen von Bone und Wheeler erfolgt seine Verbrennung mit sehr geringer Geschwindigkeit. Mit Äthylensauerstoffgemisch, das eine Glasröhre mit einer Erhitzungsdauer von einer Sekunde durchströmt, beobachten wir bei 410—450° nur spurenweise stechenden Geruch; bei einem Gemisch von 60 Proz. Äthylen, 5 Proz. Sauerstoff und 35 Proz. Stickstoff tritt unter den Bedingungen der später zu beschreibenden Versuche bei

Digitized by Google

ungefähr 500° sehr schwacher Formaldehydgeruch und geringe Rötung von fuchsinschwefliger Säure ein.

Es liegt nahe, die Temperatur der langsamen Verbrennung des Äthylens durch Katalysatoren herabzudrücken. Aber während sich für die Bildung des Formaldehyds aus Methylalkohol, einen Dehydrogenisationsvorgang, Kupfer und Silber als Kontaktsubstanzen eignen, fanden wir für die Oxydation des Äthylens zum Formaldehyd Beschleuniger verschiedener Art gänzlich unbrauchbar, sowohl Metalle wie Osmium, Platin, Silber und Kupfer als auch Metalloxyde, z. B. diejenigen von Kobalt, Chrom, Mangan und Uran. Die Kontaktstoffe beschleunigen zwar die Oxydation und erniedrigen die Verbrennungstemperatur des Kohlenwasserstoffs, aber sie lassen keinen Formaldehyd entstehen. Die ungünstige Wirkung kann entweder darauf beruhen, daß sie den Angriff des Sauerstoffs auf Äthylen in anderer Weise vor sich gehen lassen und zu anderen Oxydationsprodukten leiten oder darauf, daß sie den Zerfall des Formaldehyds noch mehr beschleunigen als seine Bildung.

Es ist schon bekannt, daß der Formaldehyd selbst ohne derartige Kontaktwirkung und schon bei niedrigerer Temperatur als der für die Darstellung von Äthylen geeigneten mit großer Geschwindigkeit in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt. So haben W. A. Bone und H. L. Smith[1]) seine Zersetzung von 400° an beschrieben und P. Sabatier[2]) hat den Zerfall bei Gegenwart von Metallen und Oxyden eingehender behandelt.

Wie schon die Untersuchung von F. C. Phillips[3]) über die Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen ergeben hatte, ist die Verbrennungstemperatur am niedrigsten bei Anwesenheit von Osmium. Wir be-

[1]) Journ. chem. soc. 87, 910 (1905).

[2]) Die Katalyse in der organischen Chemie, übersetzt von H. Finkelstein, Leipzig 1914.

[3]) Zeitschr. anorg. Chem. 6, 213 (1894).

Digitized by Google

obachteten beim Äthylen Beginn der Oxydation bei 130°, dabei entstand direkt Kohlendioxyd; bei 200° wurde der Sauerstoff aufgebraucht. Mit Kupfer und Silber entstand gleichfalls kein Formaldehyd und es trat auch bei Überschuß von Äthylen kein Kohlenoxyd auf. Die Wirkung des Kupfers war schon bei 250° beträchtlich; bei 400° wurde aus einem Gemisch von 80 Proz. Äthylen und 20 Proz. Sauerstoff der Sauerstoff verbraucht, zur Hälfte zur Bildung von Kohlensäure, halb vom Kupfer.

Führt man unter den günstigsten Bedingungen der Formaldehydbildung einen Kupferdraht in den Reaktionsraum ein, so verschwindet der Formaldehyd gänzlich; Eisen in kompakter Form ist dagegen unschädlich.

Chromhydroxyd kam in der Äthylensauerstoffmischung bei 320° zum Erglühen; ähnlich verhielt sich Co_3O_4.

Nicht weniger als die Zersetzung des Formaldehyds ist die des Äthylens zu beachten. Bei der für seine Oxydation geeigneten Temperatur und bei viel tieferer unter der Wirkung von metallischen Katalysatoren wird der Kohlenwasserstoff auch ohne Sauerstoffwirkung zersetzt und zwar nach der Untersuchung von W. A. Bone und H. F. Coward[1]) in Acetylen, Äthan, Methan und Wasserstoff. Die Oxydation des Äthylens erfolgt also unter den Bedingungen seiner Zersetzung.

Dieser thermischen Zersetzung unterliegt das Äthylen in sehr viel geringerem Grade in verdünntem Zustand. Es ist merkwürdig, wie sehr die Beständigkeit des Kohlenwasserstoffs mit seiner Verdünnung schon in engen Grenzen wächst. Auf dieser Beobachtung beruht die Möglichkeit, Äthylen in praktisch brauchbarer Weise zum Formaldehyd zu oxydieren.

In einem Versuche bei 575° ist aus 1 1/2 Liter einer 21,5 Proz. Äthylen enthaltenden Gasmischung durch Selbstzersetzung von Äthylen weniger als 1 ccm verbraucht worden. In einem Versuche bei 567° mit 58prozentigem Äthylen unterlagen über 20 ccm Äthylen dem thermischen Zerfall.

[1]) Journ. chem. soc. **93**, 1197 (1908).

Digitized by Google

Dieses Verhältnis stimmt mit den Erfahrungen von Bone und Coward überein: von reinem Äthylen, das anfangs unter 365 mm Druck stand, zersetzte sich bei 570—580° in den ersten 2 Minuten ein Viertel (entsprechend 90 mm Druck); nach 75 Minuten betrug der Partialdruck des Äthylens noch 94 mm und er ging in den nächsten 75 Minuten nur mehr um 10 Proz. (auf 83 mm) zurück.

Dasselbe zeigt sich beim Formaldehyd. Unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen, nämlich bei Variation der Teildrucke von Äthylen und Sauerstoff in weiten Grenzen und in breitem Temperaturbereich fanden wir die Konzentration des isolierbaren Formaldehyds nur wenig veränderlich; der Aldehyd trat nie mehr als ungefähr 2volumprozentig auf. Was darüber hinaus an Formaldehyd entstanden war, hatte sich zersetzt und wurde als Kohlenoxyd im Reaktionsprodukt gefunden.

In einem Versuche bei 620° erhielten wir aus 1 Liter einer 66,5 Proz. Äthylen und 20 Proz. Sauerstoff enthaltenden Gasmischung 10 mg Formaldehyd, während 220 ccm Äthylen verbraucht wurden. Das Abgas enthielt 20,6 Proz. CO.

Für andere Versuche dienten Gasmischungen bestehend aus 90 Proz. Äthylen und 6,8 Proz. Sauerstoff, sowie aus 80 Proz. Äthylen und 20 Proz. Sauerstoff. Die Aldehydmengen (jodometrisch bestimmt 21,4 und 23,1 mg) waren ebenfalls gering im Verhältnis zum verbrauchten Äthylen.

Hingegen gewannen wir in einem Versuche mit 37,9 Proz. Äthylen und 4,2 Sauerstoff bei 600° aus 1 Liter 8 mg Formaldehyd unter Verbrauch von nur 12 ccm Äthylen; das Abgas enthielt nur 0,1 Proz. CO.

Daraus ergab sich, daß man den Formaldehyd nur in geringer Konzentration entstehen lassen darf, nicht in höherer als 2volumprozentig. Das Äthylen wird verdünnt angewandt, z. B. mit mindestens dem gleichen oder besser mit mehr als dem doppelten Volumen eines indifferenten Gases, wie Stickstoff oder Methan vermischt. Wir sind mit der Verdünnung nur deshalb noch nicht weiter gegangen, weil wir sonst im Laboratoriumsversuche das verbrauchte Äthylen nicht mehr genau genug messen konnten.

Zur Vermeidung der Äthylenzersetzung soll der Formaldehyd in kurzer Erhitzungsdauer gebildet werden

Digitized by Google

und zur Vermeidung seiner eigenen Zersetzung soll er nur kurze Zeit erhitzt bleiben. Bei einem Gasstrom von 1,5 Liter in 10—20 Minuten betrug die Erhitzungsdauer des Äthylens einen Bruchteil einer Sekunde. Unter diesen Umständen traten bei 540—600° nur Spuren von Acetylen auf. Um die zulässige Formaldehydkonzentration rasch zu erreichen, wird ein Mehrfaches oder Vielfaches des für sie erforderlichen Sauerstoffs angewandt. Obwohl in jenem Temperaturgebiet der Formaldehyd rasch und vollständig zerfällt, läßt er sich bei der niedrigen Konzentration in guter Ausbeute, bezogen auf das verbrauchte Äthylen, gewinnen. Indem man Mischungen z. B. von 20—60 Volumprozent Äthylen und 3—7 Proz. Sauerstoff mit einem indifferenten Gase auf Temperaturen über 500°, zweckmäßig 530—580° erhitzt, wird der Formeldehyd genügend rasch und in so niedriger Konzentration gebildet, daß er nur wenig Zersetzung erleidet; zugleich wird die Selbstzersetzung des Äthylens gering.

Wie die unten angeführten Versuche zeigen werden, ist die Vergeudung des Kohlenwasserstoffs bei Anwendung von 20prozentigem Äthylen weitaus geringer, also die Ausnützung für die Formaldehydbildung günstiger wie bei dem konzentrierteren (50—60 prozentigem) Äthylengase.

Beschreibung des Verfahrens.

Den Reaktionsraum bildet eine Jenaer Glasröhre von 3 mm lichter Weite und 45 cm Länge, die in einem elektrischen Röhrenofen von 33 cm Länge erhitzt wird. Sie ist zum besseren Wärmeausgleich zusammen mit dem Thermoelement in ein mit Kupferbronze beschicktes weiteres Rohr eingebettet. Die vom Thermoelement gemessene Temperatur wird nur in einer mittleren Strecke von etwa 20 cm erreicht.

Das Versuchsgas strömt aus dem Gasometer durch eine Präzisionsgasuhr und einen Dreiweghahn in die Röhre. Beim Austritt aus der Gasuhr wird seine Temperatur

Digitized by Google

gemessen und der Druck mit einem Manometer bestimmt. An die erhitzte Röhre ist am anderen Ende eine kleine Absorptionsflasche so angeschlossen, daß kein Kondensat zurückbleibt. Das aldehydfrei gewaschene Gas wird über gesättigter Kochsalzlösung in einem graduierten zylindrischen Gasometer aufgefangen, worin die Temperatur im Gasraum gemessen und das Volumen auf $\pm$ 2 ccm abgelesen wird.

Reines Äthylen stellen wir aus dem Dibromid in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von verkupfertem Zinkstaub dar und lassen sein Gemisch mit anderen Gasen mindestens über Nacht im Gasometer stehen. Für die Analyse des Gases, die wir unmittelbar anschließend an das Experiment ausführten, entnahmen wir durch den Dreiweghahn vor dem Reaktionsraum mit einer Quecksilberpipette die Gasprobe. Vor dem Beginn des Versuchs ließ man 2—3 Liter des Gases den ganzen Weg bis vor den Reaktionsraum strömen. Um im Versuche bei Beginn der Volumenablesung die Gasuhr in gleichmäßigem Gang zu haben, ließen wir das Gas zuvor durch den Dreiweghahn gegen eine Flüssigkeitssäule von demselben Druck strömen, der nachher im Versuch gegeben ist. Die Röhre und die Absorptionsflasche sind mit Stickstoff gefüllt. Der Versuch wird durch Umstellen des Dreiweghahns eingeleitet und wird beendet, indem nach dem Absperren der Gasuhr mittels des Dreiweghahnes der Reaktionsraum durch einen Strom von Stickstoff (ein paar hundert ccm) nachgespült wird.

Für die Analyse des Versuchsgases und des Abgases arbeiten wir mit dem Apparate von H. Drehschmidt[1]), der eine 100 ccm-Bürette mit 0,1 ccm-Teilung und im übrigen einige Abänderungen hat, die von R. Willstätter und A. Stoll[2]) angegeben sind. Nacheinander werden Kohlendioxyd mit Kalilauge, Sauerstoff mit Hydro-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3242 (1888).

[2]) Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 329.

Digitized by Google

sulfit, Äthylen mit 20prozentiger rauchender Schwefelsäure und Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferlösung in Hempelpipetten absorbiert; die Äthylenbestimmung hat zur Voraussetzung, daß Acetylen nur in zu vernachlässigenden Spuren gebildet ist.

Der Formaldehyd wird in einer einzigen Vorlage vollständig absorbiert. Die Aldehydbestimmung ist nach zwei Methoden vorgenommen worden: mit Hypojodit nach G. Romijn[1]) und mit dem Reagens von Grosse-Bohle[2]), fuchsinschwefliger Säure in saurer Lösung. Die colorimetrische Bestimmung mit diesem Reagens hat H. Fincke[3]) angeraten. Indessen ist im Falle sehr verdünnter Lösungen bei der angegebenen Säurekonzentration (2 bis 3 Proz. HCl) die Farbe der Aldehydmenge nicht streng proportional. Es ist erforderlich, die Säure in zehnmal geringerer Konzentration anzuwenden, so wie für den empfindlichen Nachweis von Formaldehyd von R. Willstätter und A. Stoll[4]) empfohlen wird. Unter diesen Umständen gibt allerdings auch Acetaldehyd eine Färbung, aber sie verschwindet bei stundenlangem Stehen wieder und die Farbe der Lösung ist dann mindestens im Bereich 1:5000 bis 1:300000 ihrem Gehalt an Formaldehyd genau proportional. Da der Farbton je nach der Säurekonzentration außerordentlich wechselt, so ist bei der Versuchs- und der Vergleichslösung genau dieselbe Acidität einzuhalten. Die *Formaldehydbestimmung* führen wir daher in folgender Weise aus:

Der Formaldehyd wird anstatt in Wasser in 0,38prozentiger Salzsäure absorbiert und die Lösung mit derselben Säure im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. Die Hälfte dient zur jodometrischen Analyse, die zweite Hälfte wird mit 1prozentiger fuchsinschwefliger Säure

[1]) Z. anal. Chemie 36, 19 (1897).

[2]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 14, 88 (1907) und 27, 248 (1914).

[3]) Bio. Z. 52, 219 (1913).

[4]) Unters. über die Assimilation der Kohlensäure, S. 389.

Digitized by Google

versetzt und zwar je mit etwa $1^1/_2$ ccm für 1 ccm verbrauchte $^n/_{10}$-Jodlösung und sie wird mit der Salzsäure von angegebener Konzentration wieder auf 100 ccm gebracht. Für die colorimetrische Analyse bereiten wir mit der nämlichen Salzsäure und entsprechenden Mengen fuchsinschwefliger Säure mehrere Vergleichslösungen, eine von möglichst ähnlichem Formaldehydgehalt und gewöhnlich je eine schwächere und stärkere. Die Vergleichslösungen sind zur selben Zeit wie die Versuchslösung anzusetzen; man colorimetriert nach mindestens 12stündigem Stehen.

Die jodometrisch gefundenen Werte waren fast durchwegs höher als die colorimetrisch bestimmten, nämlich bei ganz verschiedenen Versuchen meist um etwa 20 Proz. Der Formaldehyd ist also nicht rein; die Beimischung, vermutlich Acetaldehyd, wurde aber von uns noch nicht untersucht. Bei einigen Versuchen trat Jodoformausscheidung, bei den meisten nur Jodoformgeruch auf. Der Differenz zwischen beiden Bestimmungen entspricht eine verhältnismäßig geringe Beimischung von Acetaldehyd, da dieser 3 Mole Jod verbraucht. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch die Formaldehydvorlage verringerte sich die Differenz zwischen jodometrischer und colorimetrischer Bestimmung erheblich, indem kein Formaldehyd, wahrscheinlich aber Acetaldehyd abgegeben, die Formaldehydlösung daher gereinigt wurde.

Versuchsergebnisse.

Eine Versuchsreihe, die in der 1. Tabelle mitgeteilt wird, ist im Temperaturbereich 547—600° bei ungefähr gleicher Strömungsgeschwindigkeit ($1^1/_2$ Liter in 13 bis 21 Minuten) mit Mischungen ausgeführt wordeh, die aus 55—60 Proz. Äthylen, etwa 6 Proz. Sauerstoff und dem Rest Stickstoff bestanden.

Bei 600° (Nr. 1 der Tabelle) betrug der Verbrauch von Äthylen 69 ccm aus 1 Liter Versuchsgas, worauf

Digitized by Google

sich auch die folgenden Zahlen beziehen. An Formaldehyd wurden jodometrisch 22, colorimetrisch 14 mg gefunden. Die Ausbeute an Formaldehyd (gemäß dem colorimetrischen Werte) betrug daher 2,1 Gewichtsprozent vom angewandten, 16 vom verbrauchten Äthylen. Die Hauptmenge des Äthylens ist durch seine Selbstzersetzung verloren gegangen.

Mit sinkender Temperatur ging der Verbrauch von Äthylen zurück auf 32 ccm bei 567° und 21 ccm bei 547°. Die Ausbeute, bezogen auf das angewandte Äthylen, sank dabei auf 1,2 und auf 1,0 Proz. und zugleich stieg die Ausbeute, bezogen auf verbrauchtes Äthylen, auf 32 und 38 Gewichtsprozent.

Die Gasanalyse ergab bei Versuch 1 (600°) ein wenig CO_2, bei den niedrigeren Temperaturen aber kaum mehr CO_2 als im Versuchsgase enthalten war (einige Zehntel Prozent); der Gehalt an CO im Abgase war in allen Fällen gering, z. B. bei Versuch 2 0,1 Proz. (± 0,05), bei Versuch 3 0,16 Proz. (± 0,05).

Mit Methan als Verdünnungsmittel wurden ähnliche Werte gefunden, da dieses selbst bei der Temperatur des Versuches nur wenig Formaldehyd liefert. Z. B. ergab ein Versuch mit 64,8 Proz. Äthylen, 6,6 Proz. Sauerstoff und dem Rest Methan bei 620° nach der colorimetrischen Bestimmung 18 Proz. vom verbrauchten Äthylen an Formaldehyd.

In den Versuchen mit 50—60prozentigem Äthylen ist der Verlust von Äthylen durch seinen thermischen Zerfall noch zu bedeutend. Die Ausbeute läßt sich infolge der größeren Beständigkeit des verdünnteren Äthylens bedeutend steigern, wenn der Äthylengehalt

Tabelle 1.

Nr.	Temp.	C_2H_4	O_2	verbraucht C_2H_4 ccm	Formaldehydausbeute			
					jodometrisch		colorimetrisch	
					mg	Proz.	mg	Proz.
1 (Nr. 83)	600°	58,40	5,67	69	21,5	25	13,6	16
2 (Nr. 86)	567°	58,02	6,28	31½	17,5	44	12,5	32
3 (Nr. 89)	547°	61,15	5,05	21	12,2	46	9,9	38

Digitized by Google

Tabelle 2.

Nr.	Temp.	C_2H_4	O_2	verbraucht C_2H_4 ccm	Formaldehydausbeute jodometrisch mg	Proz.	colorimetrisch mg	Proz.
4 (Nr. 84)	600°	37,93	4,22	18	11,5	51	11,4	51
5 (Nr. 93)	602—605°	19,27	8,02	20½	15,0	58	12,7	49
6 (Nr. 92)	585°	19,38	7,58	5	6,9	109	6,5	103

der Mischung herabgesetzt wird. Um die absolute Aldehydmenge nicht zu stark herabzumindern, steigern wir das Verhältnis O_2/C_2H_4 in dem Gase. Vergleicht man die Versuche 4 und 5 der Tabelle 2, die mit 20 bis 40 Proz. Äthylen und 4—8 Proz. Sauerstoff ausgeführt sind, mit dem oben beschriebenen Versuche 1, so findet man die Menge des bei 600° gebildeten Formaldehyds etwa gleich, den Äthylenverbrauch dreimal geringer. Die Ausbeute betrug also hier 50 Proz. (mit einem Fehler z. B. von ungefähr ± 3 Proz. bei Versuch 5) vom Äthylengewicht. Sie stieg auf etwa 100 Proz., also rund die Hälfte der theoretischen Menge, bei Erniedrigung der Temperatur auf 585°. Und es wird unschwer sein, die Ausnützung des Äthylens weiter zu verbessern, sei es durch Erniedrigung der Temperatur oder durch Erniedrigung des Äthylenteildruckes bei verhältnismäßiger Erhöhung des Sauerstoffgehaltes.

Digitized by Google

IV. Über Peroxydase;

von *Richard Willstätter.*

[Zweite Abhandlung.][1])

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 23. April 1920.)

Vermehrung des Enzyms in der Pflanzenwurzel.

Zur Gewinnung hochwertiger Präparate von Peroxydase verfolgte die Untersuchung von Willstätter und Stoll als ersten leitenden Gedanken die Anwendung der Dialyse durch die pflanzliche Membran, wodurch eine Menge von leichter diffundierenden, niedrig molekularen Begleitstoffen beseitigt wird. Solange die Pflanzenzelle unversehrt bleibt, hält sie nämlich bei der Dialyse das Enzym zum großen Teil zurück, während Salze, Zucker und andere Stoffe hinausdiffundieren. Daher eignet sich die Exosmose aus der Wurzel in fließendes Wasser zur Reinigung der in der Zelle zurückbleibenden Pflanzenstoffe. Daß eine bedeutende Steigerung des Reinheitsgrades und sogar der Ausbeute dadurch erzielt wird, hat sich in vielen neuen Versuchen, mit diesem Prozeß und ohne ihn Peroxydase zu isolieren, bestätigt.

Bei 4—6 Tage langer Dialyse hatten Willstätter und Stoll einen Verlust an Enzym gefunden, der beispielsweise $^1/_5$ betrug. Als nun der Peroxydasegehalt

[1]) Die erste Abhandlung habe ich im 416. Band dieser Annalen, S. 21 (1917/18) gemeinsam mit Herrn Arthur Stoll veröffentlicht. Bei der Fortsetzung der Arbeit, über die hier berichtet wird, hat mich Herr cand. chem. Kurt Riehmann mit großem Fleiß und Geschick unterstützt. Leider ist mein hoffnungsvoller junger Mitarbeiter zu Anfang 1919 ein Opfer der Grippe geworden. Da die Arbeit infolge dieses unglücklichen Ereignisses eine längere Unterbrechung erlitt, bin ich gezwungen, die Fortschritte einiger Abschnitte der präparativen Methode niederzulegen, noch ehe die analytische Untersuchung des Enzyms weiter gediehen ist.

Digitized by Google

der Wurzel im Verlaufe langdauernder Dialyse quantitativ verfolgt wurde, zeigte sich allerdings eine erhebliche Abwanderung des Enzyms in das Wasser, zugleich aber nach einem in den ersten Tagen der Dialyse eintretenden Rückgang im Peroxydasegehalt ein allmähliches Ansteigen desselben weit hinaus über den ursprünglichen Wert.

Zur Ermittlung der Peroxydase in den Pflanzenteilen nach dem Verfahren von Willstätter und Stoll (a. a. O. S. 47) werden entweder 5,0 g frische Schnitzel der Wurzel verarbeitet oder im Verlauf der Dialyse, wenn das Gewicht der Wurzel durch Quellung langsam zugenommen oder schließlich infolge von Gärungsvorgängen abgenommen, die aus 5 g frischer Schnitzel entstandene Menge. Da wir zumeist für einen Versuch von 5 kg Meerrettich oder dergleichen ausgehen, so wird für jede Bestimmung eine Probe von $^1/_{1000}$ des jeweiligen Gewichts entnommen. Daraus bereitet man in der beschriebenen Weise gewöhnlich 200 ccm feinste Suspension, wovon 5 ccm für die einzelne Bestimmung dienen. Damit die Purpurogallinausbeute der Enzymmenge proportional bleibt, ist die Analyse so einzurichten, daß die Grenzen einer Ausbeute von 15—20 mg nicht erheblich überschritten werden. Deshalb war das Volumen der Suspension manchmal von 200 auf 300—400 ccm zu vergrößern oder mitunter 10—25 ccm statt 5 ccm der Suspension anzuwenden. Die quantitative Bestimmung wurde genau nach der mitgeteilten Methode (a. a. O. S. 43 und 48) ausgeführt und das Ergebnis auf die Purpurogallinzahl zurückgeführt: d. i. die von 1 mg Enzympräparat oder hier von 1 mg enzymhaltiger Pflanzensubstanz im Medium von 5 g Pyrogallol + 50 mg H_2O_2, gelöst in 2 Liter Wasser von 20°, in 5 Minuten gebildete Menge Purpurogallin in Milligramm (wobei die Enzymmenge so klein gewählt ist, daß die Konzentrationsänderung des Substrates die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge praktisch nicht herabmindert).

Digitized by Google

Wenn 5 g Pflanzensubstanz verarbeitet, 200 ccm Suspension gebildet, 5 ccm für die Analyse entnommen werden, so erhält man durch Multiplikation mit $^{40}/_{5000}$ die Purpurogallinzahl. Es empfiehlt sich zum Vergleiche aus der Purpurogallinzahl mit 5000, d. i. der Menge der gewöhnlichen Charge von 5000 g Pflanzenwurzel oder mit der im Versuche daraus gebildeten Menge das Produkt zu bilden, das einen doppelten Sinn hat: es ist das sogenannte Menge-Wert-Produkt (a. a. O. S. 28) der Charge von 5 kg und es bedeutet zugleich die Ausbeute an Purpurogallin, welche der 5 g-Probe des Pflanzenmaterials oder der hieraus während der Verarbeitung entstandenen Menge entspricht. Mit dieser Zahl, die ich in dem zweiten Sinne *„Peroxydasewert"* nenne, soll der Enzymgehalt eines Pflanzenmaterials ausgedrückt werden.

Der Peroxydasewert der Wurzel von Cochlearia Armoracea L. bewegte sich in den untersuchten frischen Proben zwischen 800 und 1520.

Die Tabelle 1 zeigt die Änderung des Peroxydasewertes während der Dialyse von frisch geerntetem Meerrettich im Spätherbst; der Zuwachs betrug nach 6 Tagen 10—20 Proz.

Tabelle 1.

Änderung des Peroxydasegehalts von Meerrettich während der Dialyse.

Zeit	Gewicht d. Substanz	Entnommene Probe	Dauer der Dialyse	Peroxydasewert
Nov. 1917	5,00 kg	5,00 g	vor Beginn	960
„	7,23 kg	7,23 g	6 Tage	1140
Nov. 1917	5,00 kg	5,00 g	vor Beginn	805
„	6,65 kg	6,65 g	6 Tage	925
Nov. 1917	5,00 kg	5,00 g	vor Beginn	925
„	7,01 kg	7,01 g	6 Tage	1060

Bei zunehmendem Alter der Wurzel, die kühl gelagert wurde, schwächte sich die Erscheinung ab; die

Digitized by Google

anfängliche Abnahme des Peroxydasewertes wurde dann (Tabelle 2) langsam ausgeglichen und übertroffen.

Tabelle 2.

Änderung des Peroxydasegehalts von gealtertem Meerrettich während der Dialyse.

Zeit	Gewicht d. Substanz	Entnommene Probe	Dauer der Dialyse	Peroxydasewert
April 1918	1,00 kg	5,00 g	vor Beginn	860
„	1,33 kg	6,85 g	2 Tage	710
„	1,36 kg	6,80 g	3 „	685
„	1,29 kg	6,45 g	4 „	601
„	1,30 kg	6,50 g	6 „	715
„	1,30 kg	6,50 g	7 „	715
„	1,28 kg	6,40 g	18 „	1040
Ende April 18	1,00 kg	5,00 g	vor Beginn	802,5
„	1,31 kg	6,55 g	4 Tage	763
„	1,21 kg	6,05 g	21 „	1280

Bei den Differenzen im Peroxydasewert handelt es sich nicht um Aktivierung oder um Hemmung der enzymatischen Wirkung, sondern um *Neubildung der Peroxydase*. Dies geht nicht nur im folgenden aus der Bestimmung des löslichen und unlöslichen Anteils der Peroxydase hervor, es ergibt sich auch schon in einem genauer untersuchten Beispiel (Tabelle 3) aus dem Gang der Peroxydasewerte, Rückgang in der ersten Woche, Ansteigen in den zwei folgenden Wochen und schließlich wieder Sinken.

Der Zuwachs an Peroxydase unter den geschilderten Bedingungen beruht auf der noch fortdauernden Lebenstätigkeit der Pflanzenzelle; als ich den Versuch mit toluolhaltigem Wasser wiederholte, erfolgte keine Neubildung des Enzyms, aber raschere Exosmose, so daß der Peroxydasewert in 3 Tagen um 38 Proz., bei gleichzeitigem langsamem Einleiten von Sauerstoff um 59 Proz. zurückging.

Die Zunahme trat auch bei anderen Pflanzenwurzeln ein. Bei Brassica Rapa rapifera Koch, deren Wurzel etwa 15mal weniger Peroxydase enthielt als Meerrettich,

Digitized by Google

Tabelle 3.

Änderung des Peroxydasewertes von frischem Meerrettich während sehr langer Dialyse.

Zeit	Gewicht d. Substanz	Entnommene Probe	Dauer der Dialyse	Peroxydasewert
Nov. 1918	5,00 kg	5,00 g	vor Beginn	1140
„	6,60 kg	6,60 g	3 Tage	893
„	6,51 kg	6,51 g	5 „	960
„	6,42 kg	6,42 g	8 „	1220
„	6,00 kg	6,00 g	11 „	1270
„	6,17 kg	6,17 g	14 „	1160
„	5,85 kg	5,85 g	17 „	1660
„	5,46 kg	5,46 g	21 „	1710
Fortsetzung des Versuches mit $^1/_5$ des Materials				
Dez. 1918	1,00 kg	5,00 g	26 „	1600
„	0,96 kg	4,80 g	33 „	1410
„	0,79 kg	3,95 g	40 „	1040

stieg in der zweiten Woche der Dialyse *der Peroxydasewert* verhältnismäßig viel stärker als beim letzteren, nämlich *aufs Siebenfache* (Tabelle 4). Da die Exosmose den Zuwachs sehr vermindert, ist der wahre Betrag von neugebildetem Enzym in allen Fällen noch weit größer.

Tabelle 4.

Neubildung von Enzym bei der Dialyse von weißer Rübe.

Zeit	Gewicht d. Substanz	Entnommene Probe	Dauer der Dialyse	Peroxydasewert
Jan. 1919	1,500 kg	5,00 g	vor Beginn	78
„	1,385 kg	4,62 g	7 Tage	280
„	0,830 kg	2,77 g	12 „	528

Lösliche und unlösliche Peroxydase.

Die quantitativen Bestimmungen im Verlaufe der Dialyse ließen für die Präparate von Peroxydase höhere Ausbeuten nach langdauernder, z. B. 3 Wochen langer

Digitized by Google

Dialyse erwarten. Aber alle derartigen Versuche waren enttäuschend; die Ausbeuten wurden nach langer Dialyse nicht höher. Es zeigte sich, daß beim Extrahieren immer nur ein Teil des Enzyms in Lösung geht. Entweder wird die Peroxydase nur durch in Lösung gehende Begleitstoffe mit in Lösung gebracht und mit dem Verarmen des Pflanzenmaterials an diesen letzteren wird der Lösungsvorgang träge oder es gibt zwei Peroxydasen, eine leicht lösliche und eine ganz unlösliche. Die Beobachtungen sprechen deutlich für die zweite Möglichkeit. Schon mit sehr wenig Wasser, z. B. mit dem Vierfachen, läßt sich aus der fein zerriebenen Pflanzensubstanz fast ebensoviel Peroxydase herauslösen wie mit 30mal mehr Wasser. Die mehr oder weniger lang dialysierte, an Begleitstoffen verarmte Wurzel zeigt ähnliches Verhalten beim Ausziehen mit Wasser wie die frische. Und die Bestimmung des löslichen und unlöslichen Anteils im Verlauf der Dialyse ergibt, daß während derselben auch lösliche Peroxydase gebildet wird.

Zur Bestimmung werden z. B. 5,00 g Meerrettichschnitzel im rauhen Porzellanmörser $^3/_4$ Stunden lang aufs feinste zerrieben und mit 400 ccm Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült. Nach 3 Stunden zentrifugiert man die Suspension 30 Minuten lang. Das Sediment wird in den Zentrifugengläsern mit 100 ccm Wasser zum zweiten Male aufgeschlämmt, um nach einigem Stehen wieder zentrifugiert zu werden, und dieses Waschen mit 100 ccm Wasser nochmals wiederholt. Infolge der Verdunstung beim Zentrifugieren war das Volumen der vereinigten Auszüge etwa um 20 ccm zu gering, es wurde auf 600 ccm ergänzt. Zur Analyse dienten je nach der erwarteten Purpurogallinausbeute meist 10—25 ccm der Lösung. Mit dem Rückstand wurde die Bestimmung durch Aufschlämmen in 200—400 ccm Wasser und Entnahme einer Probe von 5—10 ccm ausgeführt. Die Berechnung führte alle Angaben auf vergleichbare Mengen zurück; die Peroxydasewerte entsprechen den Purpuro-

Digitized by Google

gallinausbeuten aus dem Extrakte und aus dem unlöslichen Anteil derjenigen Menge der Pflanzenwurzel, die in der Dialyse aus 5 g frischer Wurzel entstanden ist. Die Summe des löslichen und unlöslichen Enzyms sollte dem wie üblich bestimmten Enzymgehalt, dem Peroxydasewert des Pflanzenmaterials, gleich sein; dabei traten aber manchmal Differenzen auf, die noch nicht befriedigend erklärt werden können, aber doch vielleicht nur durch die sich addierenden Fehler der Analysen bedingt sind. Die Prozentzahlen des löslichen und des unlöslichen Enzyms sind aus der Summe der beiden Anteile (nicht aus dem Peroxydasewert der Gesamtsubstanz) abgeleitet.

Tabelle 5.

Lösliche und unlösliche Peroxydase im Meerrettich im Verlauf der Dialyse.

Nr.	Zeit	Dauer der Dialyse	Peroxydasewert	Peroxydasewert		Lösl. Peroxydase in Proz.	Unlösl. Peroxydase in Proz.
				lösl. Anteil	unlösl. Anteil		
1	Dez. 1918	vor Beginn	—	916	336	72,5	27,5
2	Dez. 1918	vor Beginn	1320	792	308	72,1	27,9
	„	7 Tage	1240	532	584	47,1	52,3
	„	11 „	1380	664	722	48,4	51,6
	„	32 „	1344	572	720	44,2	55,8
	„	33 „	1412	456	816	35,8	64,2
	„	40 „	1040	420	644	39,5	60,5
3	Jan. 1919	2 Tage	1200	752	420	64,2	35,8
4	Jan. 1919	vor Beginn	1520	1148	484	70,3	29,7
	„	3 Tage	1328	840	412	67,1	32,9

Die Tabelle 5 zeigt die Änderung der Peroxydasewerte während der Dialyse und die Verschiebung des Verhältnisses zwischen löslichem und unlöslichem Anteil.

In der frischen Wurzel von Cochlearia Armoracea sind über $^2/_3$ der Peroxydase löslich, in der lange dialysierten fast $^2/_3$ derselben unlöslich.

Das Ansteigen des Enzymgehalts führt in 4 bis

Digitized by Google

5 Wochen zu maximalen Werten; das lösliche Enzym ist dann auf weniger als $^2/_3$ des ursprünglichen Wertes zurückgegangen, das unlösliche aufs $2\,^1/_2$fache gestiegen.

Da der lösliche Anteil nach seinem ersten starken Rückgang wieder anwächst, trotzdem zugleich seine Exosmose fortdauert, so nimmt an der Neubildung auch die lösliche Peroxydase in erheblichem Maße teil.

Für die präparativen Zwecke scheint das Pflanzenmaterial nach 6—12 Tagen Dialyse am günstigsten zu sein.

Der weißen Rübe läßt sich ebenfalls nur ein Teil der Peroxydase mit Wasser entziehen, daneben kommt auch hier Peroxydase vor, die sich nicht in wäßrige Lösung überführen läßt. Am Zuwachs während der Dialyse hat wieder das unlösliche Enzym den größeren Anteil. Nach 12 Tagen Dialyse ergab die Bestimmung im löslichen Anteil den Peroxydasewert 172 entsprechend 37,4 Proz. und im unlöslichen die Zahl 288 gleich 62,6 Proz. des gesamten Enzyms.

Der Unterschied zwischen der löslichen und der unlöslichen Peroxydase beruht entweder auf verschiedener chemischer Konstitution oder ist dadurch bedingt, daß das Enzym zum Teil an Bestandteile der Pflanzenzelle so gebunden ist, daß die Verbindung nicht eluiert werden kann. Damit wäre aber nicht in Einklang zu bringen, daß weder beim Behandeln der Wurzel mit Oxalsäure noch weiterhin mit Bariumhydroxyd der unlösliche Anteil in lösliche Form übergeht. Es handelt sich also wahrscheinlich um einen Unterschied im Molekül der Peroxydase. Da sie als Glucosid anzusprechen ist, so darf wohl gefolgert werden, daß eine Komponente des Peroxydasemoleküls entweder mit einfachem Zucker zu löslichem Glucosid oder mit einem höheren Kohlehydratkomplex zu unlöslichem Produkt verbunden ist.

Digitized by Google

Zur Darstellung der Peroxydase
nach *Willstätter* und *Stoll.*

Für die Isolierung des Enzyms aus der Pflanze waren drei Richtlinien bestimmend: die Dialyse im Pflanzenmaterial, die Adsorption in demselben beim Behandeln mit Oxalsäure, die fraktionierte Extraktion mit Alkali. Bei Dutzenden von Versuchen nach der Methode von Willstätter und Stoll wurden die ihr zugrunde liegenden Beobachtungen und Gedanken eingehender geprüft. Jeder Schritt der präparativen Arbeit wurde kontrolliert durch die quantitative Bestimmung der Enzymausbeute, bezogen auf die Pflanzensubstanz oder allgemeiner auf das Ausgangsmaterial, und durch die Bestimmung der Konzentration des Enzyms oder seines Reinheitsgrades, ausgedrückt durch die Purpurogallinzahl.

Außer dem Einfluß der Dialyse auf Menge und Löslichkeit des Enzyms, den schon die voranstehenden Abschnitte behandeln, wurde auch der Einfluß auf die Reinheit der Präparate des öfteren nachgeprüft. So oft nämlich eine Verbesserung des Verfahrens erzielt war, erschien es zweifelhaft, ob sie nicht die langdauerde Vorbehandlung des Pflanzenmaterials mit fließendem Wasser entbehrlich machte. Das war indessen nicht der Fall. Beim Unterlassen der Dialyse erschwerten die Begleitstoffe jeden Prozeß des Filtrierens und Abpressens und sie begleiteten die Peroxydase bis zum Ende, so daß die Präparate verdünnter waren, z. B. 6,2 g von der Purpurogallinzahl 34 aus der üblichen Menge von 5 kg Meerrettich.

Wenn bei der Dialyse das Leitungswasser langsam, z. B. mit einer Geschwindigkeit von 18—24 Liter in der Stunde durch den Behälter floß, so war die Wurzel nach 2 bis 3 Tagen schleimig, schwammig und faulig. Bei rascherem Strömen, z. B. 100—150 Liter in der Stunde, quollen die Schnitzelchen, bräunten sich langsam und wurden hart.

Digitized by Google

Dieser Zustand scheint günstiger für die Verarbeitung und für den Reinheitsgrad der Präparate zu sein; ihre Purpurogallinzahl war durchschnittlich 100 bei dem langsamen, etwa 200 bei dem raschen Durchströmen.

In der ersten Abhandlung wurde die eigentümliche Wirkung der Oxalsäure auf die Wurzel genau beschrieben; die Peroxydase wurde fixiert und geschützt, die Pflanzenzelle und ihre Inhaltsstoffe erfuhren tiefgreifende Veränderungen, wonach die Dialyse ohne großen Enzymverlust wirksam fortgesetzt werden kann. Es ist gewiß kein einfacher Vorgang, der sich bei der Behandlung mit Oxalsäure abspielt, nicht etwa nur eine Salzbildung. Die Erscheinung dürfte als eine Fällung der Peroxydase infolge der Gerinnung der angesäuerten Eiweißkörper, die das Enzym binden, im wesentlichen richtig gedeutet sein. Es sind drei Umstände, die zusammenwirken und die Adsorption der Peroxydase herbeiführen können: die reichliche Fällung von Calciumoxalat, die Koagulierung von Proteinen und die Acidierung dieses Mediums.

Die Behandlung mit Oxalsäure sollte, was Menge und Konzentration der Säure und die Dauer ihrer Einwirkung betrifft, so ausgearbeitet werden, daß das gegen Säure empfindliche Enzym geschont und daß es doch genügend auf der Pflanzenfaser festgelegt wird. Nach Willstätter und Stoll läßt man 40 g kryst. Oxalsäure in 10 Liter Wasser 4 Stunden einwirken. Die Titration von Proben der Oxalsäurelösung nach dem Eintragen des Meerrettichschnitzel (aus 5 kg) ergab nun, daß der Verbrauch von Oxalsäure nur 18—20 g betrug und daß die Neutralisation der Säure durch die pflanzliche Masse schon in wenigen Minuten erfolgt. Auch schien schon bei kurzer Einwirkung das Enzym genügend fixiert zu sein, denn nach $^1/_4$stündigem Behandeln mit Oxalsäure wurden beim Zerkleinern und Auswaschen der Wurzeln Peroxydasewerte gefunden von 595, 605, 680 gegenüber Vergleichszahlen von 525, 500, 760 bei 4stündiger Einwirkung von Oxalsäure. Bei den meisten Versuchen

Digitized by Google

erfolgte eine 3stündige Behandlung mit 30 g Oxalsäure in 15 Liter Wasser.

Um die Peroxydase in den mit Oxalsäure behandelten und freie Säure enthaltenden Wurzeln zu bestimmen, wendet man als Puffer Dikaliumcitrat an, indem bei der Analyse 5 g Pyrrogallol statt in Wasser in 2,0 Liter $^n/_{20}$-Dikaliumcitrat gelöst werden. Die Purpurogallinzahlen sind dann nur mit gleichartig bestimmten vergleichbar, aber nicht mit den in üblicher Weise bestimmten Zahlen direkt in Beziehung zu setzen, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch das zugefügte Salz herabgesetzt wird. Wie Willstätter und Stoll bei einer gereinigten Peroxydase die Purpurogallinzahl 380 in $^n/_{20}$-Dikaliumcitrat statt 440 fanden, so ergab z. B. eine Bestimmung mit dialysierten Meerrettichschnitzeln in Wasser den Peroxydasewert 580, im Citrat 450. An einem Beispiel sei der Peroxydasewert im Gang der Isolierung verfolgt, wobei ohne ausdrückliche Bemerkung für angesäuertes Material die Bestimmung mit Citratpuffer angeführt werde.

Tabelle 6.

Der Peroxydasewert im Gang eines Versuchs.

Präparat	Gesamtgewicht	Entnommene Probe	Purpurogallin (mg aus 5 ccm der Probe)	Menge-Wertprodukt (Peroxydasewert)
Frische Wurzel . .	5,0 kg	5,0 g, auf 200 ccm gebr.	24	960
Schnitzel nach Dialyse	7,2 kg	7,2 g, „	28,5	1140
Schnitzel nach Oxalsäurebehandlung .	2,8 kg	2,8 g, „	22	888
Ausgewaschener Brei	2,1 kg	2,1 g, „	17	680
Preßsaft	4,2 Liter	4,2 ccm, „	15,5	620
Peroxydasepräparat	2,9 g	Purpurogallinzahl 150		435

Die veröffentlichte Vorschrift zur Darstellung von Rohprodukten ist nur in wenigen Punkten zu ergänzen.

Digitized by Google

Die Wurzeln werden bei eintägigem Liegen in Wasser fester und dadurch zum Schnitzeln geeigneter; man schneidet sie auf einem Hobel, der senkrecht zur Schneide kleine Messer in etwa $^1/_2$ cm Abstand trägt, in Streifchen von 1 mm Dicke. Je 5 kg Schnitzel werden im Unterteil einer Steinzeugnutsche, die mit Zu- und Ablauf versehen ist, der 7—9tägigen Dialyse unterworfen. Die Verarbeitung läßt sich durch Abkürzung einiger Operationen auf 2 Tage zusammendrängen. Nach der Behandlung mit Oxalsäure, die unter häufigem Umrühren erfolgt, und dem Zerkleinern in der Walzenmühle wird der Brei mit 6—8 Liter Wasser vermischt, auf der Nutsche filtriert und unter Vermeidung des Trockensaugens möglichst bald mit dem oxalsäurehaltigen Waschwasser versetzt, wovon 8—10 Liter genügen; das Auswaschen läßt sich auf 1—2 Stunden verkürzen. Die mit Kohlendioxyd neutralisierten und mit $^9/_{10}$ ihres Volumens an 96prozentigem Alkohol vermischten Barytauszüge bleiben über Nacht im Kühlraum stehen. Beim Filtrieren durch eine Schicht von Talk geht, wie sich gezeigt hat, ein bedeutender Anteil von Peroxydase durch Adsorption verloren. Es ist vorzuziehen, die Lösung so weit als möglich zu dekantieren und durch große glatte Filter zu filtrieren und den Rest, der mit viel schleimigem Niederschlag vermischt ist, zu zentrifugieren. Die folgende Tabelle 7 ergänzt die früheren Erfahrungen (a. a. O. S. 29) mit einigen weiteren Beispielen der Verarbeitung von Meerrettich und weißer Rübe.

Versuche über die Adsorption der Peroxydase.

Die Rohprodukte von Peroxydase lassen sich durch eine unter vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure ausgeführte Umscheidung aus wäßriger Lösung mit Alkohol verbessern und es gelingt weiter, sie durch eine allerdings nicht einfache Behandlung mit Quecksilberchlorid zu reinigen. Dadurch ließ sich ein die Peroxydase begleitendes, etwas basisches Glucosid, das sich mit Queck-

Digitized by Google

Tabelle 7.

Beispiele der Darstellung von Peroxydase.

Nr.	Pflanzenmaterial	Dialyse	Behandlung mit Oxalsäure	Peroxydasewerte: nach Dialyse	Peroxydasewerte: nach Oxalsäurebehdlg.	Peroxydasewerte: n. Zerklein. u. Auswasch.	Ausbeute	Purpurogallinzahl	Menge-Wert-Produkt	Anmerkungen
1	Meerrettich	6 Tage	35 g in 15 l, 4 Std.	1140	880	680	2,90 g	150	435	—
2	„	6 „	ebenso	925	560	—	2,70 g	115	311	—
3	„	6 „	35 g in 15 l, 1½ Std.	770	590	—	1,10 g	207	228	—
4	„	6 „	ebenso	—	—	—	1,77 g	101	179	Dialyse mit schwachem Strom
5	„	20 „	35 g in 15 l, 2½ Std.	1220	—	630	1,94 g	200	388	Starke Dialyse
6	„	20 „	a) 24 g in 15 l, ¼ Std. b) 35 g in 15 l, 4 Std.	—	—	595 525	1,88 g	178	334	Vor Behandl. mit Oxalsäure halbiert, danach vereinigt
7	„	21 „	a) 30 g in 15 l, ¼ Std. b) 4 Std.	840	— —	605 500	1,92 g	133	255	ebenso
8	„	14 „	30 g in 15 l, ¼ Std.	1260	—	680	2,05 g	215	441	
9	Weiße Feldrübe	4 „	8 g in 8 l, 3 Std.	—	—	—	0,345 g	200	69	
10	„	3 „	ebenso	—	—	—	0,260 g	211,5	56	
11	„	3 „	ebenso	—	—	—	0,195 g	350	68¼	

Digitized by Google

silberchlorid verbindet, abscheiden und aus der Mutterlauge das Enzym in wesentlich reinerem Zustand wiedergewinnen. Die erzielte Verbesserung des Reinheitsgrades drückt sich in den Purpurogallinzahlen aus, die von 130—260 bei den Rohprodukten bis auf 500—670 bei den reinsten Präparaten von Willstätter und Stoll anstiegen.

Die Peroxydase ist sehr leicht löslich, das begleitende Glucosid, das Quellungserscheinungen zeigt, besitzt träge Löslichkeit. Es stand zu erwarten, daß das kolloide Glucosid sich im Verhalten gegen Adsorptionsmittel von der Peroxydase stark unterscheidet und dadurch abgetrennt werden kann.

Die Grundlagen für die Adsorptionsmethode sind namentlich in den schönen Untersuchungen von L. Michaelis[1]) gegeben, die den Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladung und der Adsorption der Enzyme behandeln. Die theoretischen Fragen der Adsorption sind schon Gegenstand vieler tief eindringender Arbeiten gewesen. Aber die praktischen Ergebnisse für die Reinigung der Enzyme waren bisher wenig belangreich, weil es an eingehenderen präparativen Untersuchungen namentlich in bezug auf die Reversion des Vorgangs, die Isolierung der Enzyme aus den Adsorbaten mangelte.

Die folgenden Versuche betreffen das Verhalten der Peroxydase gegen Adsorbentien und in Adsorbaten; sie liefern die Vorkenntnisse für die Isolierung von Peroxydase durch Adsorption und Zerlegung der Adsorbate, für ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung der Peroxydase und für eine Reinigungsmethode, die zu Präparaten von hoher Konzentration führt. Mit einem Rohprodukt nach der neuen Methode wird die Purpurogallinzahl 860 erreicht, mit einem durch das Adsorptionsverfahren gereinigten Peroxydasepräparat die Purpurogallinzahl 1000 überschritten.

[1]) Biochem. Zeitschr. 7, 488 (1907). L. Michaelis und M. Ehrenreich, Biochem. Zeitschr. 10, 283 (1908).

Digitized by Google

Bestimmung der Peroxydase in Adsorbaten.

Es war zu prüfen, ob man die Wirksamkeit des Enzyms nach seiner Adsorption, z. B. durch Aluminiumhydroxyd, wie bei dem in Wasser gelösten quantitativ bestimmen kann und ob die Purpurogallinzahl bei der Adsorption unverändert bleibt.

20 mg Peroxydase von der Purpurogallinzahl 450 wurden in einem kleinen Zentrifugenglase in 1 ccm Wasser gelöst, durch Zentrifugieren von einigen Flöckchen befreit und mit 1 ccm Wasser in ein zweites Gläschen gespült, das 27,4 mg Aluminiumhydroxyd enthielt, die durch Zentrifugieren aus wäßriger Suspension abgetrennt waren. Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt und die Adsorption durch Rühren mit einem Glasstäbchen unterstützt. Nach 10 Minuten wurde zentrifugiert, die klare Lösung in ein die nämliche Menge Aluminiumhydroxyd enthaltendes Gläschen umgefüllt, wieder adsorbiert, zentrifugiert und dasselbe noch mit der halben Hydroxydmenge wiederholt. Nun war die Flüssigkeit nicht mehr peroxydatisch wirksam.

Das erste Adsorbat war braun, das zweite nur in seiner oberen Schicht bräunlich, das dritte rein weiß. Die vereinigten Adsorbate wurden im Meßkolben auf $2^1/_2$ Liter gebracht. Die Bestimmung mit 5 ccm dieser Suspension ergab 17,5 mg Purpurogallin statt berechnet 18,0, also 97,1 Proz. der angewandten Peroxydase. Der Verlust von 3 Proz. ist natürlich den Arbeits- und Analysenfehlern zuzuschreiben. Weitere Bestätigungen des Ergebnisses sind in den folgenden Versuchen enthalten.

Einfluß des Lösungsmittels.

Die vergleichende Untersuchung der Adsorption aus wäßrig und wäßrig-alkoholischer Lösung zielt darauf hin, die Verteilung der Peroxydase zwischen Lösungsmittel und Adsorbens zugunsten des letzteren bei der

Digitized by Google

Adsorption, im entgegengesetzten Sinne bei der Umkehrung des Vorganges, der Elution, zu beeinflussen.

Zu den Adsorptionsversuchen diente ein mit Quecksilberchlorid gereinigtes Präparat von der Purpurogallinzahl 575 in 1prozentiger Stammlösung, die in den Versuchen in $^1/_2$-, $^1/_{20}$- und $^1/_{200}$-Konzentration zur Anwendung kam. Sie wurde zur quantitativen Bestimmung 1250fach verdünnt, nämlich 10 ccm auf 1 Liter, davon wieder 20 auf 250 ccm; von diesen lieferten 5 ccm 23 mg Purpurogallin.

Zur Adsorption vermischte ich z. B. 10 ccm der 0,1prozentigen Peroydase im Zentrifugenglas mit der gleichen Menge Wasser und ließ 1 ccm Aluminiumhydroxydsuspension, die 27,4 mg enthielt, 2—3 Minuten bei 20° einwirken. Nach dem Zentrifugieren wurde die über dem Adsorbat stehende Restlösung wieder auf 100 ccm gebracht und davon 20 auf 250 ccm verdünnt. Nun ergab die Bestimmung mit 5 ccm $21\,^3/_8$ mg Purpurogallin, entsprechend 93 Proz. nicht adsorbierter Peroxydase.

Im Vergleichsversuche verdünnte ich die 10 ccm 0,1prozentige Enzymlösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, ohne die Kontraktion zu berücksichtigen. Die zentrifugierte Restlösung war viel schwächer, sie wurde daher zur Bestimmung nur auf 250 ccm verdünnt, davon bildeten 5 ccm, die 25 ccm vom Vergleichsversuche entsprechen, 12,5 mg Purpurogallin, woraus sich ein Gehalt von 10,9 Proz. nicht adsorbierten Enzyms ergibt.

Der Analysenfehler, doppelt so groß wie bei der einzelnen Probennahme und Kolorimetrierung der üblichen Bestimmung, ist auf bis $\pm$ 6—8 Proz. des gefundenen Purpurogallins zu schätzen.

Die Tabelle 8 verzeichnet die Ergebnisse mit Peroxydase von drei verschiedenen Konzentrationen. In allen Fällen wird die Adsorption durch Zusatz von Alkohol vermehrt, für die präparativen Zwecke ist die

Digitized by Google

Adsorption aus 0,05prozentiger Lösung viel günstiger als bei geringerer und größerer Konzentration.

Zusatz von Chlorcalcium (0,5—2,5 Proz.) war ohne Einfluß.

Tabelle 8.

Vergleich der Adsorption von Peroxydase aus wäßriger und wäßrig-alkoholischer Lösung.

Peroxydase 10 mg	Lösungsmittel	Adsorbens	Adsorbiert Proz.
0,5proz.	Wasser	8,3 mg $Al(OH)_3$	18,8
ebenso	50proz. Alkohol	ebenso	52,8
0,05proz.	Wasser	27,4 mg $Al(OH)_3$	8,3
ebenso	50proz. Alkohol	ebenso	79,4
0,05proz.	Wasser	ebenso	7,0
ebenso	50proz. Alkohol	ebenso	89,1
0,005proz.	Wasser	82,2 mg $Al(OH)_3$	11,2
ebenso	50proz. Alkohol	27,4 mg $Al(OH)_3$	40,0

Bei der Adsorption des die Peroxydase begleitenden Glucosides zeigte sich dieser Einfluß von Alkohol nicht; diese Substanz wurde aus wäßriger Lösung ebensogut wie aus weingeistiger durch Aluminiumhydroxyd adsorbiert.

Adsorption und Elution bei Gegenwart von Kohlensäure.

Kohlensäure beeinflußt die Verteilung der Peroxydase zwischen Wasser und Tonerde zugunsten der wäßrigen Lösung; dasselbe zeigte sich bei der Adsorption durch Ferrihydroxyd. Bei der Untersuchung der Adsorption aus kohlensäurehaltiger Lösung leitete man das Gas in einem Strome ein, der genügte, um das Hydroxyd in Bewegung zu halten.

Peroxydase 10 mg	Lösungsmittel	Adsorbens	Adsorbiert Proz.
0,05proz.	Wasser bei 20°	58,8 mg $Al(OH)_3$	13
ebenso	Wasser mit CO_2 bei 20°	ebenso	2,2

Digitized by Google

Die Anwendung der Kohlensäure ist für die Zerlegung des Adsorbates nützlich.

Für die Elution der Peroxydase durch kohlensäurehaltiges und reines Wasser diente ein Adsorbat, das aus 50 mg Enzym in 100 ccm 50prozentigem Alkohol mit 137 mg $Al(OH)_3$ gewonnen war. Dieses Adsorbat enthielt nach der Analyse (5 ccm des auf 100 ccm gebrachten Adsorbats auf 250 ccm verdünnt; hiervon lieferten 5 ccm $24^3/_4$ mg Purpurogallin) 86,1 Proz. des angewandten Enzyms, was gut zu den Werten der Tabelle 8 stimmt. Zur Elution wurde je $^1/_5$ des auf 100 ccm verdünnten Adsorbats in ein Zentrifugenglas pipettiert und bei 0° oder 20° 4 Stunden lang mit einem kleinen Rührer oder durch den schwachen Strom von Kohlensäure aufgewirbelt. Dann trennte man die Lösung in der Zentrifuge vom Aluminiumhydroxyd und verdünnte es im Meßkolben auf 100, davon wiederum 25 auf 250 ccm, um die Bestimmung mit 5 ccm auszuführen. Da für einen Elutionsversuch viermal so viel angewandt war wie zur Analyse des Adsorbates auf 250 ccm gebracht worden, da andrerseits von der Elution nur $^1/_4$ auf 250 ccm verdünnt war, so sind die Purpurogallinmengen aus den für die Bestimmungen von Adsorbat und Elution angewandten 5 ccm direkt vergleichbar.

Lösungsmittel	Temperatur	eluiert (Proz.)
Wasser	20°	76,8
„	0°	75,7
Wasser + CO_2	20°	90,4
„	0°	95,5

In einem andren Beispiel, bei längerer Dauer des Eluierens, gingen 64 Proz. der Peroxydase aus dem Adsorbat in reines, 79,4 Proz. in kohlensäurehaltiges Wasser über.

Der Vergleich ergibt, daß das Adsorbat mehr Enzym an kohlensäurehaltiges Wasser abgibt. Die Temperatur hat geringen Einfluß, die Differenzen fallen in die Fehlergrenzen.

Digitized by Google

Vergleich verschiedener Adsorbentien.

Die Peroxydase verhält sich bei der Adsorption wie ein amphoterer Elektrolyt; sie wird von basischen und saueren Adsorbentien aufgenommen, am besten von gefälltem Aluminium- und Eisenhydroxyd, andrerseits aber auch von Kieselsäure, Kaolin und Talk. Fasertonerde nach H. Wislicenus stand in der Adsorptionswirkung erheblich hinter dem gefällten Aluminiumhydroxyd zurück. Die angewandte Kieselsäure war teils ein frisch gefälltes und aufs sorgfältigste ausgewaschenes Präparat, teils das durch Elektroosmose gereinigte „Osmosil", welches von L. Michaelis[1]) empfohlen und von Herrn Rob. Marcus in Frankfurt a. M. freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Nicht in allen Fällen war die Adsorption aus wäßrig-alkoholischem Medium weitergehend als aus Wasser; Osmosil scheint nämlich aus weingeistiger Lösung nicht besser zu adsorbieren.

Wenn die Peroxydase in der Restlösung und im Adsorbat bestimmt wurde, zeigten sich bei Anwendung von Osmosil zwischen der Summe der Peroxydaseanteile

Tabelle 9.

Wirkung verschiedener Adsorbentien auf Peroxydase (10 mg in 0,05prozentiger Lösung).

Nr.	Lösungsmittel	Adsorbens	Peroxydase (Proz.)	
			in Restlösung	im Adsorbat
1	50proz. Alkohol	12 mg $Al(OH)_3$	55,8	32,0
2	„	12 mg $Fe(OH)_3$	57,2	45,3
3	„	12 mg Talk	78,0	—
4	„	30 mg $Si(OH)_4$	79,9	—
5	Wasser	30 mg $Si(OH)_4$	84,8	10,7
6	„	60 mg Kaolin	74,1	12,5
7	„	60 mg Osmosil	22,2	34,6
8	50proz. Alkohol	60 mg Osmosil	31,0	28,1

[1]) Berliner klinische Wochenschrift 1918, 710.

Digitized by Google

und dem angewandten Enzym Differenzen, die über die Versuchsfehler hinausgingen und die schwerlich anders als durch Unwirksamwerden von Enzym erklärt werden können. Aber auch in anderen Fällen, wo diese Annahme unbegründet erscheint, waren die Differenzen recht groß, weil die Fehler der beiden Bestimmungen (in der Restlösung und im Adsorbat) sich addieren, die mit je ± 6—8 Proz. nicht zu hoch veranschlagt sein dürften.

Adsorption von Peroxydase verschiedener Reinheitsgrade.

Die meisten angeführten Versuche sind mit den durch Quecksilberchlorid gereinigten, also von dem begleitenden Glucosid befreiten Präparaten von hoher Purpurogallinzahl (500—600) ausgeführt worden. Um zu prüfen, ob der Reinheitszustand des Enzyms die Adsorbierbarkeit beeinflußt, wurde mit einem Rohprodukt, dessen Purpurogallinzahl 200 war, eine Versuchslösung von der nämlichen Wirksamkeit bereitet, nämlich so, daß nach Verdünnen aufs 125fache 5 ccm 22 $^7/_8$ mg Purpurogallin bildeten (gegen 23 mg beim reineren Präparat). Von dieser Peroxydase wurden 50 ccm mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und mit 137 mg $Al(OH)_3$ behandelt. Das Adsorbat enthielt 62,9 Proz. des angewandten Enzyms, während unter gleichen Bedingungen aus der reineren Peroxydaselösung 86,1 Proz. in das Aluminiumhydroxyd übergingen. Die Begleitstoffe, die in dem neuen Versuche in größerer Menge neben der gleichen Enzymmenge vorhanden sind, beeinträchtigen also deutlich die Adsorption. Die Elution mit kohlensäurehaltigem Wasser ergab 92,6 Proz. der im Adsorbat gefundenen Peroxydase, wies also keinen Unterschied auf gegenüber der aus reineren Präparaten bereiteten.

Versuchsdauer und Haltbarkeit des Adsorbates.

Wenn das Adsorbens in einer für die Aufnahme des Enzyms nicht ausreichenden Menge angewandt wird, so

Digitized by Google

braucht seine Sättigung eine meßbare und beträchtliche Zeit. Bei der Adsorption aus 0,05 prozentiger Peroxydaselösung in 50 prozentigem Alkohol wurden in der Restlösung folgende Anteile des Enzyms gefunden:

Versuchsdauer	Adsorbens	Enzym in der Restlösung
0,5 Minuten	12 mg $Al(OH)_3$	62,0 Proz.
2—3 „	12 „	50,4 „
2—3 „	12 „	55,8 „
15 „	12 „	32,8 „
30 „	12 „	21,6 „

Die Elution durch kohlensäurehaltiges Wasser war in einer Stunde (wahrscheinlich auch früher) vollständig (gef. z. B. 95,8 Proz.); in 24 Stunden ging der Peroxydasewert auf 79 Proz. zurück, offenbar infolge von Zersetzung des Enzyms. Dagegen ist das in reinem Wasser suspendierte Adsorbat annähernd haltbar.

	Alter des Adsorbats	Purpurogallinbildung
Nr. 1	frisch	$12^7/_8$ mg
	nach 3 Stunden	$13^1/_8$ mg
Nr. 2	frisch	16 mg
	nach 24 Stunden	15 mg
	nach 14 Tagen	$14^5/_8$ mg

Präparative Anwendung des Adsorptionsverfahrens.

Zur Reinigung der Peroxydase wende ich die Adsorptionsmethode entweder so an, daß die begleitenden Stoffe, namentlich solche kolloider Natur, wegadsorbiert werden (freilich zusammen mit einem bedeutenden Teil des Enzyms) und aus der Restlösung das nicht adsorbierte Enzym als Präparat von höherem Reinheitsgrad wiedergewonnen wird, oder derart, daß auch das Enzym selbst adsorbiert und durch Elution reiner erhalten wird, indem im Adsorbat kolloide Begleitstoffe zurückbleiben.

Je nach dem Reinheitsgrad und der Natur der Beimischungen zeigen die Peroxydasepräparate große Ab-

Digitized by Google

weichungen im Verhalten bei der Adsorption, indem sie überwiegend bald vor, bald nach den Begleitstoffen adsorbiert werden, so daß sich für die Verfahren der Adsorption eher Beispiele als genaue Vorschriften geben lassen. Es kommt z. B. vor, daß von zwei Enzympräparaten, die gleiche Purpurogallinzahlen zeigen, das eine 3—4 mal mehr Aluminiumhydroxyd zur Adsorption erfordert als das zweite.

Das Ergebnis der Versuche war, daß Peroxydase, die zuvor nach den Verfahren von Willstätter und Stoll gereinigt worden, durch Adsorption und Elution auf sehr hohe Reinheitsgrade gebracht werden kann, nämlich zu den höchsten bisher beobachteten Purpurogallinzahlen von **1000** bis **1100**. Andrerseits war es weniger günstig, Rohprodukte von Peroxydase durch Adsorption und Elution zu reinigen, sondern es ist viel besser, das Eindampfen, Ausfällen und Trocknen des Enzyms nach dem beschriebenen Verfahren zu vermeiden und schon in den Gang der Peroxydasegewinnung die Reinigung mit Aluminiumhydroxyd einzuführen. Dadurch ist es nämlich gelungen, in einem einzigen Verfahren vom Pflanzenmaterial direkt zu sehr konzentrierten Präparaten von Peroxydase (Purpurogallinzahl **660** bis **880**) zu gelangen, also zu solchen von höherem Reinheitsgrad wie bei der beschriebenen Umfällung und Behandlung mit Quecksilberchlorid. Leider blieb beim Aufbewahren solcher hochwertiger Präparate die Wirksamkeit nicht konstant, sondern es war in mehreren Fällen Abnahme der Purpurogallinzahl zu beobachten.

Fraktionierte Adsorption. Der folgende Versuch zeigt, wie bei der Verteilung der Peroxydase (eines Rohproduktes aus Meerrettich) zwischen Lösung und Adsorbens zwar eine Reinigung erfolgt, aber kein großer Unterschied im Reinheitsgrad zwischen adsorbiertem und eluiertem Anteil und dem Anteil in der Restlösung erzielt wird.

1,62 g Peroxydase (Purpurogallinzahl 219) wurden gelöst, von einem beim Trocknen unlöslich gewordenen

Digitized by Google

Anteil mittels der Zentrifuge befreit, auf 500 ccm gebracht und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt. Die Adsorption ungefähr der halben Enzymmenge erforderte 3,4 g Aluminiumhydroxyd, die während einer halben Stunde in kleinen Anteilen eingetragen wurden. Bei mehr als einstündigem Zentrifugieren wurde die Restlösung nicht klar; erst beim Eindampfen im Vakuum flockte allmählich fein verteiltes Aluminiumhydroxyd aus, mit dem ein Teil des Enzyms verloren ging. Dann gab die stark konzentrierte Restlösung beim Fällen mit Alkohol 0,164 g Peroxydase von der Purpurogallinzahl 460, d. i. 21 Proz. des angewandten Enzyms, während das Adsorbat, mit 1 Liter Wasser unter Einleiten von Kohlensäure $^3/_4$ Stunden lang eluiert und in der Zentrifuge von der nur noch wenig wirksamen Tonerde getrennt, beim Einengen und Fällen 0,175 g Enzym von der Purpurogallinzahl 515 lieferte, d. i. $25^1/_2$ Proz. der angewandten Peroxydase.

Reinigung durch Adsorption der Begleitstoffe. Für den Versuch diente Peroxydase aus weißer Rübe und zwar 0,182 g, deren Purpurogallinzahl durch Umfällung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und durch Reinigung mit Quecksilberchlorid von 232 auf 780 gesteigert worden war. Es gelang mit Fasertonerde, welche das Enzym viel träger adsorbiert wie das aus Aluminiumsulfat mit Ammoniak gefällte und SO_4-frei gewaschene Hydroxyd, mehr von den Begleitstoffen zu adsorbieren als von der Peroxydase, doch ist das Verfahren zu verlustreich.

Die Peroxydaselösung in 50 prozentigem Alkohol war etwa einprozentig; sie wurde mit der Tonerde geschüttelt, in der Zentrifuge vom Adsorbat, dessen Weiterverarbeitung keine guten Resultate gab, getrennt und derselben Behandlung zwölf weitere Male unterworfen. Dann war die Restlösung noch immer erheblich braun; sie wurde durch starkes Einengen im Vakuum, Versetzen mit Chlorcalcium und mit dem fünffachen Volumen

Digitized by Google

Alkohol gefällt und gab 0,01 g Peroxydase, deren Purpurogallinzahl (sofort nach dem Auflösen bestimmt) **1090** war.

Das angewandte Präparat gab 6 Proz. Asche und besaß einen Gehalt von 0,46 bis 0,49 Proz. Fe.[1]) Dieser Eisengehalt ist bei der beschriebenen Reinigung mit Tonerde nicht gestiegen, sondern auf 0,18 Proz. Fe zurückgegangen. Es hat sich also gezeigt, daß doch ein Teil des Eisengehalts der Peroxydase von der Purpurogallinzahl 700—800 auf Verunreinigung beruht und abgetrennt werden kann.

Reinigung von Peroxydase durch Elution aus dem Adsorbat. 1,5 g Peroxydase aus Meerrettich, ein umgefälltes und mit Quecksilberchlorid fraktioniertes Präparat, wurde verwendet. Dafür waren, um in der geeigneten Verdünnung von gegen 0,05 Proz. zu arbeiten, 4 Liter 50 prozentiger Alkohol zur Lösung erforderlich. Zur Adsorption, die annähernd vollständig erfolgte, dienten 400 ccm einer Aluminiumhydroxydaufschlämmung, die im Liter 25,5 g Al_2O_3 = 39 g $Al(OH)_3$ enthielt. Das Adsorbat setzte sich zum großen Teil beim Zentrifugieren gut ab, doch enthielt die Restlösung noch fein verteiltes, enzymhaltiges Hydroxyd. Die Hauptmenge des Adsorbates wurde in 4 Liter Wasser fein verteilt und unter 30 Minuten langem Einleiten von Kohlensäure eluiert. Beim Eindampfen der gebildeten, von Aluminiumhydroxyd abfiltrierten Lösung im Vakuum schieden sich noch kleine Anteile von Tonerdehydrat ab. Die nochmals filtrierte und auf wenige Kubikzentimeter eingeengte Lösung gab beim Fällen hellbraune, in Wasser sehr leicht lösliche Peroxydase in einer Ausbeute von 55 Proz.

Angewandt waren 1,5 g von der Purpurogallinzahl 460, Menge-Wert-Produkt 690.

Wiedergewonnen wurden 0,36 g von der Purpurogallinzahl 1050, Menge-Wert-Produkt 378.

---

[1]) Die kleinen Eisenmengen werden colorimetrisch als Rhodanat bestimmt. Über das Verfahren siehe R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 53, 1152 (1920).

Digitized by Google

Reinigung mit Ferrihydroxyd. Mit gefälltem und sorgfältig gewaschenem Eisenhydroxyd läßt sich leicht mindestens die gleiche Steigerung der Purpurogallinzahl wie mit Aluminiumhydroxyd erzielen, aber es ist zu schwierig, die Beimischung von Eisen zu vermeiden. Ein nur einmal ausgeführter Adsorptionsversuch und zwar einer der frühesten und noch unvollkommenen sei zur Bestätigung der hohen Reinheitsgrade angeführt, die durch verschiedene Adsorptionsverfahren erreicht werden.

0,45 g durch Quecksilberchlorid gereinigte Peroxydase (aus Meerrettich, Purpurogallinzahl 615) schüttelte ich in sehr konzentrierter Lösung, mit nur 12 ccm Wasser und ebensoviel Alkohol, mit Ferrihydroxyd, indem mehrmals die Restlösung vom Adsorbat in der Zentrifuge getrennt und mit weiteren Mengen von Hydroxyd bearbeitet wurde. Das Adsorbat gab an Wasser wenig Enzym ab, viel mehr beim Einleiten von Kohlensäure. Die Elution war braun und enthielt viel Eisen gelöst, das nach Verdrängung der Kohlensäure allmählich zum großen Teil ausflockte; sie lieferte beim Einengen im Vakuum und Fällen 0,03 g Peroxydase, deren Purpurogallinzahl **1015** war. Das Präparat war dunkelbraun und gab 4,5 Proz. Asche.

Darstellung von Peroxydase nach dem Adsorptionsverfahren.

Aus dem mit Oxalsäure behandelten Pflanzenmaterial ist die Peroxydase mit Barytwasser ausgezogen und die Lösung durch Verdünnen mit nahezu dem gleichen Volumen Alkohol von schleimigen Begleitstoffen befreit worden. Hier beginnt das neue Verfahren der Isolierung, das in der Adsorption mit Aluminiumhydroxyd und Elution durch kohlensäuregesättigtes Wasser besteht. Eine doppelte Reinigung wird dadurch erzielt; ein Teil der Beimischungen, nämlich niedriger molekulare, hinterbleibt in der Restlösung, andere, namentlich solche von kolloider Natur, bleiben im Adsorbat zurück. Die so ge-

Digitized by Google

reinigte Peroxydase enthält von dem ihr sonst hartnäckig folgenden Glucosid nur noch wenig oder nichts mehr.

Zur Darstellung des Aluminiumhydroxyds wird die heiße Lösung von Aluminiumsulfat in einen großen Überschuß von ebenfalls warmem 15prozentigem Ammoniak langsam unter lebhafter Bewegung eingetragen und dann 10—12 Stunden lang Dampf durch die Flüssigkeit geleitet. Man läßt den Niederschlag absitzen, dekantiert und wäscht ihn unter Dekantieren sehr häufig aus, bis das Aluminiumhydroxyd, von dem eine Probe, durch längeres Erwärmen mit Salzsäure gelöst, keine SO_4-Reaktion mehr gibt, eine plastische Masse bildet und sich kolloid zu verteilen beginnt. Das Präparat zeigt nicht die Leichtlöslichkeit in Säure wie das „Aluminiumhydroxyd im Teig" des Handels, aber es hat bedeutend größeres Adsorptionsvermögen.

Die Suspension wurde auf einen Gehalt von etwa 3 g $Al(OH)_3$ in 100 ccm gebracht.

Das Volumen der wäßrig-alkoholischen Barytauszüge betrug bei der Verarbeitung von 5 kg Wurzeln gewöhnlich 4 bis gegen 5 Liter; von der Neutralisation des Bariumhydroxyds enthielten sie noch Kohlensäure, die durch einen Luftstrom verjagt werden mußte. Das Adsorbens wurde in Mengen von 20—30 ccm alle 2 bis 3 Minuten unter kräftigem Schütteln eingetragen. Im ganzen braucht man 10 bis 16 g, also 400 bis 500 ccm vom aufgeschlämmten Aluminiumhydroxyd, so daß die Operation wenigstens eine Stunde dauert. Gegen Ende werden von Zeit zu Zeit Proben in einer kleinen Zentrifuge geklärt und auf die Wirksamkeit der Restlösung geprüft; wenn die Peroxydasereaktion schwach wurde, hörte man mit dem Zufügen der Tonerde auf und setzte noch mindestens die der Aluminiumhydroxydsuspension entsprechende Alkoholmenge hinzu. Das Adsorbat ist rotbraun; es setzt sich infolge des Gehalts der Restlösung an verschiedenen Elektrolyten in einer oder in

Digitized by Google

zwei Stunden gut zu Boden, so daß ein großer Teil der an Enzym verarmten Lösung abgegossen und der Rest in der Zentrifuge leicht abgetrennt werden kann.

Die Elution bewirkt man mit zweimal destilliertem, eiskaltem Wasser und zwar mit etwa 4 Liter. Davon werden 3 Liter von vornherein in eine große Flasche gegeben und mit dem übrigen Wasser wird das Adsorbat zur feinen Verteilung und Vermeidung der Klumpenbildung in der Reibschale in kleinen Mengen sehr sorgfältig angerieben und in die Flüssigkeit übergespült. Dann leitet man eine Viertelstunde lang bis zur deutlich saueren Reaktion Kohlensäure ein, um die Elution vollständiger zu machen. Leider setzt sich von hier an das Hydroxyd nicht mehr gut ab und auch beim Zentrifugieren bleibt öfters die Elution trübe. Es war geeigneter, die Flüssigkeit an der Pumpe durch gehärtete Filter zu saugen. Das Filtrat war klar und zumeist frei von Aluminiumhydroxyd. Durch Eindampfen im Vakuum wird es, gegen Ende unter starkem Schäumen und unter Abscheidung von Bariumcarbonat, auf 60 bis 80 ccm konzentriert und nach nochmaligem Filtrieren mit dem fünffachen Volumen absolutem Alkohol gefällt.

Wenn die Menge-Wert-Produkte der Barytauszüge z. B. 410 und 500 betrugen, so verminderten sie sich auf 264 und 265. Die Ausbeute betrug in einem guten Beispiel 0,31 g von der Purpurogallinzahl 860.

Digitized by Google

Über die Konstitution der Methyloxalursäure;

von *Robert Behrend* und *Gustav Härtel.*

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 2. Mai 1920.)

Von den beiden möglichen Methyloxalursäuren $CH_3.NH.CO.NH.CO.COOH$ und $NH_2.CO.N.CH_3.CO.COOH$ ist bisher nur eine bekannt. Sie wurde zuerst von Behrend und Dietrich[1]) durch Oxydation sowohl von 1,4-, als auch von 3,4-Dimethyluracil erhalten. Der Mechanismus der Reaktion wurde von Behrend und Grünewald[2]) dahin gedeutet, daß als Zwischenprodukt Methylparabansäure gebildet wird, welche, wie Henkel[3]) später nachwies, bei vorsichtiger Aufspaltung mit Alkali tatsächlich die Methyloxalursäure liefert. Schlüsse auf die Konstitution lassen sich aus dieser Bildungsweise nicht ziehen, da aus der Methylparabansäure beide Methyloxalursäuren entstehen können. Henkels[4]) Versuche, die Frage durch Oxydation der beiden Trioxydihydrodimethyluracile zu lösen, blieben ohne Erfolg.

Bei der Wiederaufnahme der Untersuchung wurde zunächst versucht, auf synthetischem Wege durch Anlagerung von Methylisocyanat in statu nascendi (Methylharnstoffchlorid und Chinolin) an Oxamäthan zum Ester der symmetrischen Methyloxalursäure zu gelangen. Die bei Zimmertemperatur und bei 100—140° im Bombenrohr angestellten Versuche führten ebensowenig wie die Einwirkung von Methylharnstoffchlorid zum Ziel. Ein weiterer Versuch, aus Oxamäthan und Chlorkohlensäureester einen Oxamäthancarbonsäureester herzustellen,

[1]) Diese Annalen **309**, 270 (1899).
[2]) Diese Annalen **323**, 178 (1902).
[3]) Diese Annalen **378**, 187 (1911).
[4]) a. a. O. 170.

Digitized by Google

der mit Methylamin Methyloxalursäureester oder -amid hätte liefern können, verlief gleichfalls ergebnislos. Versuche, durch Einwirkung von Anilin auf Methyloxalursäure unter Abspaltung von Ammoniak zur Phenylmethyloxalursäure oder unter Abspaltung von Methylamin zur Phenyloxalursäure zu gelangen, erschienen aussichtslos, als sich zeigte, daß Oxalursäure oder oxalursaures Kali beim Erhitzen mit Anilin neben unveränderter Substanz nur Oxanilid und Diphenylharnstoff lieferte, bei Gegenwart von Eisessig daneben noch Acetanilid.

Nun wurden Versuche unternommen, durch Abbau der Methyloxalursäure zu Spaltungsprodukten von bekannter Konstitution zu kommen. Salpetrige Säure oder Hypobromit hätten Oxamäthan oder Methyloxamäthan geben können, doch zeigte es sich, daß Methyloxalursäure Natriumnitrit unter Freiwerden von salpetriger Säure zerlegt, welche nicht weiter einwirkt. Durch alkalische Hypobromitlösung wird Methyloxalursäure unter Abspaltung von 77 Proz. des gesamten Stickstoffs und Bildung von Oxalsäure und Natriumcarbonat gespalten, von neutraler aber nicht angegriffen. Ebenso verhält sich auch Oxalursäure.

Weiter folgten Versuche, die Methyloxalursäure zu acetylieren, um die Acetylierungsprodukte gegebenenfalls in Oxalsäure und acetylierte Harnstoffe zu zerlegen. Aus der asymmetrischen Säure kann nur die Verbindung $CH_3CO.NH—CO.N(CH_3).CO.COOH$ entstehen, welche bei der Spaltung mit Alkali in Oxalsäure und den bekannten symmetrischen Methylacetylharnstoff zerfallen muß. Die symmetrische Säure kann die Acetylverbindungen $CH_3.CO.N.CH_3.CONH.CO.COOH$ und $CH_3—NH—CO—N(CO.CH_3).CO.COOH$ bilden. Die Entstehung der ersten, welche bei der Spaltung den noch unbekannten asymmetrischen Methylacetylharnstoff geben muß, würde die Frage zugunsten der symmetrischen Formel entschieden haben. Würde andrerseits das zweite

Digitized by Google

Acetylderivat entstehen, welches wie das der asymmetrischen Säure symmetrischen Methylacetylharnstoff abspalten müßte, so wäre die Entscheidung zweifelhaft. Da es jedoch unwahrscheinlich ist, daß das Acetyl leichter neben den Oxalsäurerest als neben das Methyl tritt, so würde das Auftreten des symmetrischen Methylacetylharnstoffs mit größter Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen von asymmetrischer Methyloxalursäure hindeuten.

Die Acetylierungsversuche, die zur Orientierung immer zuerst mit der leichter zugänglichen Oxalursäure angestellt wurden, verliefen nun folgendermaßen.

Oxalursäure gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade neben wenig Parabansäure hauptsächlich einen bei 140° schmelzenden Körper: Acetoxalursäure, und in geringer Menge einen bei 189° schmelzenden: acetoxalursauren Harnstoff. Beide zersetzen Kaliumbicarbonat unter Bildung des bekannten symmetrischen acetoxalursauren Kali.[1]) Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht unter reichlicher Kohlensäureentwicklung neben Parabansäure fast ausschließlich acetoxalursaurer Harnstoff. Zersetzt man das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser und dunstet ein, so läßt sich die Parabansäure aus dem Rückstand mit Äther ausziehen, während der Rest durch Behandlung mit Alkohol in schwer löslichen acetoxalursauren Harnstoff und leichter lösliche Acetoxalursäure zerlegt werden kann. Zersetzt man mit siedendem Alkohol, so findet man im Verdunstungsrückstand nur sehr wenig acetoxalursauren Harnstoff, und aus dem Filtrat läßt sich dann keine Acetoxalursäure, sondern statt dessen deren bei 156° schmelzender Äthylester gewinnen, der sich auch beim Zersetzen der beim Kochen von Parabansäure mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Lösung durch heißen Alkohol bildet. Wie der Versuch zeigte, wird Acet-

[1]) Behrend und Beer, diese Annalen **362**, 117 (1908). Behrend und Osten, diese Annalen **343**, 146 (1905).

Digitized by Google

oxalursäure durch siedenden Alkohol bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, aber nicht ohne dieses, in den Ester übergeführt. Beim Kochen mit Kaliumbicarbonat wird die Acetoxalursäure glatt in Acetylharnstoff und Oxalsäure zerlegt.

Methyloxalursäure gibt mit Essigsäureanhydrid leider, wenn überhaupt, nicht in genügender Menge die entsprechende Methylacetyloxalursäure, sondern beim Erhitzen im Wasserbade vorwiegend Methylparabansäure und wenig eines bei 174—175° schmelzenden Körpers. Dieser entsteht ebenfalls nur in geringer Menge beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, außerdem wird dann statt der Methylparabansäure die bei 182—184° schmelzende Acetylmethylparabansäure erhalten, die auch durch Acetylierung von Methylparabansäure leicht zu gewinnen ist. Der bei 174—175° schmelzende Körper stellt möglicherweise die gesuchte Acetylmethyloxalursäure dar, doch reichte die Menge zur näheren Untersuchung nicht aus.

Auch bei Anwendung des Kalisalzes oder des Esters der Methyloxalursäure gelang es nicht, die reichliche Bildung von Methylparabansäure zu verhindern, immerhin gelang es, die Frage nach der Konstitution *zugunsten der symmetrischen Formel* durch die Feststellung der Tatsache zu lösen, daß ein, wenn auch nur kleiner Teil des Esters vor dem Übergang in Methylparabansäure zu Acetoxamäthan und *Oxamäthan* abgebaut wird.

$$\begin{matrix} NH.CO.COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ NHCH_3 \end{matrix} + (CH_3CO)_2O = + CO_2 + \begin{matrix} CH_3.CO.NH—CO.COOC_2H_5 \\ \\ \\ \\ CH_3.CO.NH.CH_3 \end{matrix}.$$

Der asymmetrische Ester hätte Acetylmethyloxamäthan geben müssen.

Die Acetolyse von Harnstoffen ist zuerst von A. W. Hofmann[1]) durchgeführt. Er erhielt aus Harnstoff Acetamid, Diacetamid und Kohlensäure, aus Methyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2730 (1881).

Digitized by Google

harnstoff Diacetamid, Methyldiacetamid und Kohlensäure. Um auch das Verhalten disubstituierter Harnstoffe kennen zu lernen, wurden einige orientierende Versuche angestellt. Symmetrischer Diphenylharnstoff reagiert bei Wasserbadtemperatur kaum mit Essigsäureanhydrid, beim Kochen entsteht schnell Kohlensäure, Acetanilid und Diacetanilid.

Symmetrischer Methylphenylharnstoff wird schon im Wasserbade langsam unter Abspaltung von Kohlendioxyd zerlegt. Neben unverändertem Harnstoff wurde ein Öl erhalten, das wahrscheinlich aus Diacetanilid, Mono- und Diacetamid bestand.

Asymmetrischer Methylphenylharnstoff reagiert im Wasserbade sehr langsam, beim Kochen entsteht alsbald Kohlensäure, Methylacetanilid und wahrscheinlich auch Acetamid oder Diacetamid, daneben wurden stets kleine Mengen von Cyanursäure gefunden.

Der Abbau der symmetrischen und asymmetrischen disubstituierten Harnstoffe verläuft also dem des Harnstoffs und seiner Monosubstitute ganz analog und zwar einerlei, ob die Substituenten Alkyl oder Aryl sind.

Weitere orientierende Versuche wurden zunächst wieder mit dem Oxalursäureester angestellt. Der Ester wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Dabei entsteht wenig in Äther schwer lösliche Substanz, größtenteils Acetoxalursäure oder, wenn man das überschüssige Anhydrid mit heißem Alkohol zersetzt, deren Ester. Außerdem ein in Äther leicht löslicher Sirup, der mit Ammoniak Oxamid liefert, und in dem unter Berücksichtigung der Kohlensäureabspaltung bei der Acetolyse Acetoxamäthan oder Oxamäthan vermutet werden durfte. Daß der ätherlösliche Anteil, welcher das Oxamid gab, nicht aus intermediär entstandener Parabansäure gebildet wird, folgt daraus, daß diese bei der Acetolyse zwar auch einen ätherlöslichen Sirup gibt, aus dem aber Ammoniak weit geringere Mengen von Oxamid abscheidet. Es gelang denn auch, das erwartete Acetoxamäthan und wahrscheinlich sehr

Digitized by Google

wenig Oxamäthan aus den ätherlöslichen Produkten der Acetolyse des Esters zu isolieren. Durch Extraktion mit Petroläther wurde nämlich in geringer Menge ein bei 54° schmelzender Stoff gewonnen, der durch Vergleichung der Krystallform und den Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem durch Acetylierung von Oxamäthan dargestellten Vergleichspräparat als Acetoxamäthan erkannt wurde. Aus dem von Petroläther nicht gelösten Teil wurde das Oxamäthan durch Benzol und dann durch Ligroin ausgezogen. Es schmolz bei 101 bis 106° und zeigte die Krystallform und Reaktionen des Oxamäthans, die Mischung mit reinem Oxamäthan vom Schmelzp. 114—115° schmolz bei 106—111°.

Methyloxalursäureester gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid hauptsächlich Methylacetylparabansäure neben Methylparabansäure und einem in Äther leicht löslichen Sirup, der mit Ammoniak sofort Oxamid bildet. Daß die Substanz, welche das Oxamid bildet, nicht aus intermediär auftretender Methylparabansäure oder Methylacetylparabansäure entstanden sein kann, ergibt sich daraus, daß diese beiden Säuren sich in Ammoniak unter Bildung von methyloxalsaurem Ammon leicht lösen und daß Methylparabansäure, unter denselben Bedingungen wie Methyloxalursäureester mit Essigsäureanhydrid erhitzt, fast nur Methylacetylparabansäure gibt. Ein geringer Teil wird auch hier unter Abspaltung von Kohlendioxyd zersetzt, aber die in Äther leicht löslichen Anteile lösen sich bis auf unwägbare Spuren leicht in Ammoniak.

Damit schien die symmetrische Formel der Methyloxalursäure erwiesen, denn wenn nicht durch die Acetolyse oder durch die Einwirkung des Ammoniaks der ganze Harnstoff vom Oxalsäurerest getrennt war, hätte aus der asymmetrischen Säure nicht Oxamid, sondern Methyloxamid entstehen müssen.

$$CH_3.NH.CO.NH.CO.COOC_2H_5 \longrightarrow NH_2.CO.CO.NH_2,$$
$$NH_2.CO.N(CH_3).CO.COOC_2H_5 \longrightarrow NH(CH_3).CO.CO.NH_2.$$

Digitized by Google

Leider zeigte es sich aber, daß dies unerwarteterweise der Fall ist. Wenn man nämlich die bei der Acetolyse des Oxalursäureesters entstehenden, in Äther leicht löslichen Teile statt mit Ammoniak mit Methylaminlösung behandelt, entsteht nicht, wie zu erwarten, Methyloxamid, sondern ein bei 185—195° schmelzendes Gemisch von viel Dimethyloxamid, Schmelzp. 213—214°, und wenig Methyloxamid, Schmelzp. 229—231°, welches durch Chloroform, in dem das erste ziemlich leicht, das zweite so gut wie unlöslich ist, zerlegt werden kann.

Das erklärt sich, wie der Versuch zeigte, dadurch daß reines Acetoxamäthan durch Methylamin in Dimethyloxamid übergeführt wird, während Oxamäthan, wie bekannt, Methyloxamid bildet. Ein unvollständig acetyliertes Oxamäthan gibt dasselbe bei 180—200° schmelzende Gemisch der beiden Amide wie das Produkt der Acetolyse des Oxalursäureesters. Danach ist es so gut wie sicher, daß bei der Acetolyse neben Acetoxamäthan auch etwas Oxamäthan entsteht, welches ja auch, wie oben erwähnt, sehr wahrscheinlich als solches isoliert werden konnte. Mit Anilin gibt Acetoxamäthan in der Kälte neben wenig Oxanilid Oxanilsäureester. Die Acetamidogruppe wird also noch leichter als das Äthoxyl durch Basenreste ersetzt.

Das Produkt der Acetolyse des Methyloxalursäureesters gibt nun mit Methylamin ebenfalls das Gemisch von Methyl- und Dimethyloxamid, welches durch Chloroform in seine Bestandteile zerlegt werden kann. Dadurch ist es sichergestellt, daß es neben Acetoxamäthan auch Oxamäthan enthält, und da dieses nur aus der symmetrischen Methyloxalursäure entstehen kann, ist damit *die symmetrische Formel bewiesen.*

Schließlich gelang es auch, das Acetoxamäthan als solches herauszuarbeiten, als die Acetolyse mit Hilfe von Acetylchlorid bei 120—130° durchgeführt wurde. Dabei entstand neben Methylparabansäure und Methylacetylparabansäure ein in Äther leicht löslicher Sirup, aus

Digitized by Google

welchem durch Petroläther Acetoxamäthan, allerdings nur in geringer Menge, ausgezogen und durch Krystallmessung, Schmelzpunkt und Schmelzpunkt der Mischprobe sicher als solches erkannt werden konnte. Oxamäthan scheint hier nicht aufzutreten; es ist das begreiflich, da dasselbe durch Acetylchlorid leicht vollständig acetyliert wird, durch Essigsäureanhydrid aber auch bei längerem Kochen nur unvollständig. Die Acetolyse des Methyloxalursäureesters durch Erhitzen mit Eisessig auf 120—130° zu bewirken, wobei die Entstehung des leichter isolierbaren Oxamäthans zu erwarten gewesen wäre, gelang nicht. Der Ester wurde vielmehr unter geringer Abspaltung von Kohlensäure fast glatt in Methylparabansäure verwandelt.

Versuche.[1])

Oxalursäure wurde z. T. nach dem von Asche[2]) durchgearbeiteten Verfahren von Menschutkin durch Oxydation von Harnsäure, z. T. nach Behrend und Grünewald[3]) durch Oxydation von Dibromoxymethyluracil dargestellt. Die besten Ausbeuten wurden im letzten Falle auf folgende Weise erhalten: 12,1 g Dibromoxymethyluracil = 40 m-Mol wurden in Kalilauge (4,48 g KOH = 2 × 40 m-Mol) gelöst, unter Erhaltung ganz schwach alkalischer Reaktion 30 Minuten gekocht und nach Zugabe von 5,38 g = $^4/_3$ × 40 m-Mol Kaliumbicarbonat mit einer 4prozentigen Lösung von 4,42 g = $^2/_3$ × 40 m-Mol Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Das neutralisierte Filtrat vom Braunstein wurde im Vakuum auf einige Kubikzentimeter eingedampft, die abgeschiedenen Krystalle von oxalursaurem Kali abgesaugt, in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit konz.

[1]) Wegen mancher Einzelheiten vgl. die Inauguraldissertation von Gustav Härtel. Hannover 1920.

[2]) Diese Annalen **416**, 226 (1918).

[3]) Diese Annalen **323**, 196 (1902).

Digitized by Google

Salzsäure zerlegt. Die Ausbeute an Oxalursäure betrug 4,4 g = 83 Proz. der berechneten.

Oxalursäureester. 4,47 g = 30 m-Mol oxalsaures Ammon wurden in 40 ccm Wasser von 70° gelöst und mit einer Lösung von 5,1 g = 30 m-Mol Silbernitrat in 10 ccm heißem Wasser gefällt. Der feinkrystallinische weiße Niederschlag wurde am nächsten Tage ohne Zusammenpressen abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Menge betrug 6,3 g. Aus dem Filtrat wurden beim Eindunsten bei Zimmertemperatur noch 0,3 g Silbersalz erhalten, zusammen also 6,6 g, statt der berechneten 7,17 g. Zwei weitere Versuche mit je 8,94 g = 60 m-Mol Ammonsalz gaben 13,0 und 13,4 g oxalursaures Silber.

4,78 g oxalursaures Silber (20 m-Mol) wurden mit 9,35 g Jodäthyl (60 m-Mol) und 30 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Benzol unter gelegentlichem Zerreiben der an den Kolbenwandungen haftenden Klumpen gekocht, bis nach 2—3 Stunden der Bodensatz an Salpetersäure kein Silber mehr abgab. Das Benzol wurde mit dem Überschuß des Jodäthyls größtenteils abdestilliert und konnte für eine weitere Darstellung mit verwendet werden; der im Exsiccator getrocknete Rückstand wurde mit 160 ccm absoluten Alkohols ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich 2,42 g bei 184 bis 185° unter Zersetzung schmelzender Krystalle von Oxalursäureester ab. Der in Alkohol nicht gelöste Rückstand wurde nochmals mit der Mutterlauge ausgekocht und lieferte noch 0,2 g vom Schmelzp. 184—185°. Durch Abdestillieren des Alkohols auf 20 ccm wurden noch 0,09 g gewonnen, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol 0,05 g vom Schmelzp. 183—184° gaben. Gesamtausbeute 2,67 g oder 83,4 Proz. der berechneten 3,2 g.

Bei drei weiteren Versuchen gaben je 7,17 g oxalursaures Silber 4,0—4,1, im Mittel 4,03 g Ester = 84 Proz. der berechneten 4,8 g.

Bei der Darstellung des Esters läßt sich das Benzol

Digitized by Google

nicht durch absoluten Alkohol, Äther oder Essigester ersetzen, da man dann stets durch Oxalursäure verunreinigte Präparate erhält. So findet dann auch Salomon,[1]) der die Verwendung von Alkohol empfiehlt, den Schmelzpunkt bei 177—178°, also 7° zu niedrig.

Methyloxalursäure entsteht nach Behrend und Dietrich[2]) bei der Oxydation beider Dimethyluracile, die ihrerseits durch Methylierung von Methyluracil gewonnen werden. Bei der Methylierung läßt sich das Jodmethyl vorteilhaft durch Dimethylsulfat ersetzen.

5,04 g = 40 m-Mol Methyluracil, 5,5 g Dimethylsulfat (ber. für 40 m-Mol 5,04 g), 2,5 Kalihydrat (ber. für 40 m-Mol 2,24 g) und 25 ccm Wasser wurden bis zum Verschwinden des Öles auf der Maschine geschüttelt. Das Gemisch von Dimethyluracilen mit wenig Methyluracil wurde abgesaugt und nach Behrend und Dietrich in seine Bestandteile zerlegt. Der eingedampften Mutterlauge wurde durch Äther noch etwas Trimethyluracil entzogen.

Neben 0,25 g unverändertem Methyluracil wurden erhalten: 2,5 g 1,4 Dimethyluracil, Schmelzp. 259—260°, und 0,7 g 3,4-Dimethyluracil, Schmelzp. 215—216°, zusammen 3,2 g oder 57 Proz. der auf angewendetes Methyluracil berechneten Ausbeute. Nach diesem Verfahren entsteht also ganz vorwiegend die 1,4-Verbindung.

Ein anderer Weg zur Darstellung von 1,4-Dimethyluracil ist von Wheeler und Mc Farland[3]) aufgefunden. Auch hier läßt sich bei der Methylierung des Thiomethyluracils das Jodmethyl in analoger Weise durch Dimethylsulfat ersetzen. Näheres findet sich in der Dissertation von Härtel, ebenso auch über die Oxydation des Dimethyluracils zu Methyloxalursäure. Hier sei nur erwähnt, daß im günstigsten Falle 31 Proz. der berechneten Menge an Methyloxalursäure erhalten wurden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 374 (1876).
[2]) Diese Annalen **309**, 265 (1899).
[3]) Amer. chem. Journ. **42**, 101 (1909).

Digitized by Google

Besser führt man die Dimethyluracile zunächst analog der Darstellung von Dibromoxymethyluracil[1]) in die Dibromoxydimethyluracile über und oxydiert diese in der oben für das Dibromoxymethyluracil angegebenen Weise.

Dibromoxy-1,4-dimethyluracil[2]) wurde in einer Ausbeute von 90—92 Proz. der berechneten erhalten.

Die Oxydation gelang am besten folgendermaßen:

4,74 g Dibromoxydimethyluracil (15 m-Mol) wurden in Wasser suspendiert und mit der für 30 m-Mol = 1,7 g KOH berechneten Menge Lauge in Lösung gebracht. Nach Zusatz von 2,02 g = 20 m-Mol Kaliumbicarbonat wurde die Lösung 24 Stunden stehen gelassen und hierauf bei 20—30° mit einer 5prozentigen Lösung von 1,58 = 10 m-Mol. Kaliumpermanganat versetzt. Das Filtrat vom Braunstein wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Salzsäure versetzt und im Vakuum eingedampft. Dem Rückstand wurde das methyloxalursaure Kali durch Auskochen mit 90prozentigem Alkohol entzogen und die Säure aus der konz. Lösung des Salzes durch Salzsäure gefällt. Die Ausbeute betrug 0,9 g oder 41,4 Proz. der auf Dibromoxydimethyluracil berechneten, also etwa 38 Proz. der auf Dimethyluracil berechneten. Später wurde die Methyloxalursäure aus Methylparabansäure dargestellt, als diese durch die Synthese aus Oxalylchlorid und Methylharnstoff nach Biltz[3]) leicht zugänglich wurde. Während Parabansäure beim Lösen in 10prozentigem Ammoniak bereits in der Kälte innerhalb 24 Stunden in oxalursaures Ammon verwendet wird, erfolgt die Aufspaltung der Methylparabansäure weit weniger leicht. Selbst als die Säure bei 50° in überschüssigem Ammoniak gelöst wurde, gab der Verdunstungsrückstand mit Salzsäure noch ein Gemisch von Methylparabansäure und Methyloxalursäure. Erst als die ammoniakalische Methylparabansäurelösung 10 Minuten

[1]) Behrend, diese Annalen **229**, 18 (1885).

[2]) Vgl. Henkel, diese Annalen **378**, 177 (1911).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1387 (1913).

Digitized by Google

auf 70° erwärmt wurde, blieben beim Verdunsten durchweg gleichartige Krystalle von methyloxalursaurem Ammon zurück. Das Salz krystallisiert in flachen, entweder unter einem Winkel von 78° abgeschnittenen, oder zugespitzten Prismen, bei denen der Winkel an der Spitze 138°, die an den Seiten 102 und 120° messen. Die Richtung größter optischer Elastizität liegt in beiden Fällen im Winkel von 102°, etwa 7° gegen die Prismenkante geneigt. Bei der Zerlegung mit Salzsäure schied sich reine Methyloxalursäure vom Schmelzpunkt 186—187° ab. Die Mischung mit einem bei 188° schmelzenden Vergleichspräparat zeigte denselben Schmelzpunkt.

Methyloxalursäureester. 6,4 g Methylparabansäure wurden in überschüssigem 10prozentigen Ammoniakwasser gelöst und die Lösung 10 Minuten auf 70° erwärmt. Der Verdunstungsrückstand wurde in 25 ccm Wasser von 90° gehört und unter Umrühren mit einer Lösung von 8,51 g (ber. 8,49 g) Silbernitrat in 20 ccm heißem Wasser gefällt. Der etwas schleimige, feinkrystallinische Niederschlag wurde auf einem großen Filter ohne Zusammenpressen abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gedeckt. Das Silbersalz wog 10,3 g. Die Mutterlauge wurde vor Licht geschützt eingedunstet, wonach durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser, Alkohol und Äther noch 1,5 g Silbersalz gewonnen werden konnten, zusammen also 11,8 g oder 93,3 Proz. der berechneten 12,65 g. Das Salz krystallisiert in flachen Nadeln, die parallel zur Längsrichtung auslöschen.

1,27 g (5 m-Mol) Silbersalz wurden mit 2,3 g = 15 m-Mol Jodäthyl und 9 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Benzol $^1/_2$ Stunde gekocht, worauf in einer Probe kein unzersetztes Silbersalz mehr nachzuweisen war. Das Benzol wurde mit dem Jodäthyl zusammen abdestilliert und für eine weitere Darstellung aufbewahrt; der im Vakuum getrocknete Rückstand wurde mit 15 ccm absoluten Alkohols ausgekocht. Beim Abkühlen schieden

Digitized by Google

sich 0,45 g bei 142—144° schmelzende Krystalle von Methyloxalursäureester ab. Auskochen des Jodsilbers mit dem alkoholischen Filtrat lieferte eine zweite Krystallisation, 0,18 g vom Schmelzp, 142—144°. Beim Einengen des Filtrats auf einige Kubikzentimeter schieden sich 0,04 g bei 141—143° schmelzender Krystalle ab. Schließlich konnten durch nochmaliges Auskochen des Jodsilbers mit Alkohol noch 0,03 g gewonnen werden. Die vereinigten Krystalle, 0,70 g, gaben beim Umlösen aus Alkohol 0,64 g bei 144—146° schmelzende Prismen, die zur Längsrichtung parallel auslöschten. Die Ausbeute betrug also 73,5 Proz. der berechneten 0,87 g.

Bei einer anderen Darstellung gaben 10,12 g methyloxalursaures Silber 5,8 g Rohprodukt und beim Umkrystallisieren 5,3 g bei 144—146° schmelzenden Ester, also 76 Proz. der berechneten 6,96 g.

0,1808 g gaben 0,2731 CO_2 und 0,0940 H_2O.
0,1790 g „ 25,5 ccm feuchtes Stickgas bei 20° u. 758,5 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4N_2$	Gef.
C	41,36	41,19
H	5,79	5,82
N	16,09	16,19

Methyloxalursäureester ist gegen Ammoniak ziemlich beständig. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung erfolgt Verseifung zu methyloxalursaurem Ammon, welches nur langsam Oxalsäure abspaltet. In der abgekühlten Lösung erzeugt nämlich essigsaures Calcium nur eine Trübung, die sich jedoch beim Wiederaufkochen schnell vermehrt. Methyloxalursäure selbst zeigt ein ähnliches Verhalten, indem sie durch Kochen der ammoniakalischen Lösung nur langsam zersetzt wird, bei Anwesenheit löslicher Kalksalze dagegen sofort Calciumoxalat bildet.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxalursäure.

Oxalursäure blieb bei 3stündigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 70° unverändert.

0,4 g Oxalursäure wurden beim Erhitzen mit 2 ccm

Digitized by Google

Essigsäureanhydrid im Wasserbade zunächt kaum merklich angegriffen. Erst nach eingetretener Reaktion, die sich durch Kohlensäureentwicklung zu erkennen gab, ging die Auflösnng schneller vor sich. Möglicherweise wirkt die gebildete Essigsäure katalytisch beschleunigend. Die Substanz war nach 3 Stunden völlig gelöst; die Lösung wurde mit *Wasser* verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der unscharf bei 115° schmelzende Rückstand, 0,42 g, gab beim Behandeln mit 2 ccm Wasser und Waschen des ungelösten Teils mit Alkohol und Äther 0,1 g bei 138—139° schmelzender Krystalle. Der Körper krystallisierte aus Wasser in charakteristischen, an Lanzenspitzen erinnernden Formen vom Schmelzpunkt 140°, zeigte Oxalursäurereaktion und zersetzte Bicarbonate. Er erwies sich später als Acetoxalursäure. Analyse siehe S. 90. — Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten 0,3 g Rückstand, der bei 128—138° unter Trübung und gegen 180° zu einer klaren Flüssigkeit schmolz. Dieser lieferte bei der Behandlung mit kaltem Alkohol: Unlöslich 0,01 g acetoxalursauren Harnstoff, Schmelzp. 189° (Analyse siehe S. 91), löslich 0,27 g Acetoxalursäure, Schmelzp. 130—135° unter Trübung.

0,4 g Oxalursäure wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,2 ccm Eisessig auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Nach $2^1/_2$ Stunden waren die festen Teilchen verschwunden. Beim Verdunsten der *noch heiß mit Alkohol* verdünnten Lösung blieb ein Rückstand, der durch warmen Alkohol in 2 Tle. zerlegt wurde. A schwer löslich, 0,01 g acetoxalursaurer Harnstoff, Schmelzpunkt 188°, unter Zersetzung. B löslich, 0,37 g Acetoxalursäureester, Schmelzp. 152—155°, schmolz, zweimal aus Wasser umkrystallisiert, bei 156°. Analyse siehe S. 102.

0,79 g Oxalursäure lösten sich in 4 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eisessig bei $1^1/_2$—2stündigem Erwärmen im Wasserbade. Der nach Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit *Wasser* und Verdunsten der

Digitized by Google

Flüssigkeit bleibende Rückstand, 0,86 g, wurde durch Digerieren mit 10 ccm kaltem Alkohol in 2 Tle. getrennt.

A schwer löslich, 0,08 g acetoxalursaurer Harnstoff. Schmelzp. 175—177°. Nach mehrfachem Umlösen aus verdünntem Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 189°.

B löslich in Alkohol, 0,74 g, daraus beim Umlösen aus Wasser

B_1 0,3 g, Schmelzp. 136—137°. Filtrat verdunstet, Rückstand aus Wasser umkrystallisiert:

B_2 0,12 g Parabansäure. Schmelzp. 229—230° unter Zersetzung. Rückstand der Mutterlauge aus Wasser umkrystallisiert:

B_3 0,07 g, Schmelzp. 135—136°. Der Laugenrückstand nochmals aus Wasser umkrystallisiert:

B_4 0,02 g Parabansäure. Schmelzp. 229—230° unter Zersetzung. Die Endlauge war oxalsäurehaltig.

Die vereinigten Fraktionen B_1 und B_3 gaben beim Umlösen aus Wasser bei 139—140° schmelzende, lanzenspitzenähnliche Krystalle von Acetoxalursäure.

Die Teile B_2 und B_4 lieferten bei mehrmaligem Umlösen Blättchen, die bei 240° unter Zersetzung schmolzen und durch den unveränderten Schmelzpunkt der Mischung mit einem Vergleichspräparat als Parabansäure erkannt wurden.

Ähnlich verlief ein Parallelversuch mit 0,66 g Oxalursäure. Der Verdunstungsrückstand der essigsauren Lösung wurde mit kaltem Alkohol behandelt.

A schwerlöslich, 0,07 g acetoxalursaurer Harnstoff, Schmelzp. 180—182°, umkrystallisiert 0,04 g, Schmelzpunkt 187—189°.

B löslich, 0,65 g, aus Wasser umkrystallisiert, 0,25 g Acetoxalursäure, Schmelzp. 137—139°. Mutterlaugenrückstand 0,35 g. Die Absicht, daraus durch Auskochen mit käuflichem Äther die Parabansäure zu entfernen, gelang nur unvollständig, da sich auch die anderen Körper darin lösten. Dagegen konnte die Parabansäure

Digitized by Google

bei Anwendung von getrocknetem Äther abgesondert werden.

Der aus 1,32 g Oxalursäure erhaltene Verdunstungsrückstand, 1,47 g, wurde zweimal mit je 20 ccm wasserfreiem Äther ausgekocht.

Der ungelöste Teil, 1,14 g, wurde mit 20 ccm kaltem absolutem Alkohol digeriert und das Ungelöste mit 10 ccm Alkohol gedeckt.

A ungelöst, 0,10 g acetoxalursaurer Harnstoff. Schmelzpunkt 185—187°.

B gelöst, 1,04 g, aus Wasser umkrystallisiert, 0,64 g Acetoxalursäure, Schmelzp. 133—135°.

Der Rückstand der ätherischen Lösung, 0,31 g, sinterte bei 130°, schmolz teilweise bei 180—190° und vollständig bei 214—216°. Umkrystallisieren aus Wasser gab 0,15 g, bei 200° sinternd und bei 220° schmelzend, bei nochmaligem Umlösen 0,1 g reine Parabansäure vom Schmelzp. 240°.

Bei höherer Temperatur bildet sich begreiflicherweise acetoxalursaurer Harnstoff in größerer Menge.

1,32 g Oxalursäure wurden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 1,5 ccm Eisessig am Steigrohr zum Sieden erhitzt und waren nach 15 Minuten gelöst. Beim Verdunsten der mit Wasser verdünnten Lösung blieben 1,3 g zurück, die zweimal mit je 20 ccm trocknem Äther ausgekocht wurden.

A ungelöst, 1,06 g, mit 6 ccm kaltem Alkohol behandelt und mit 4 ccm Alkohol gedeckt.

A_1 ungelöst, 0,61 g, bei 150° sinternd, bei 180° geschmolzen. Zweimaliges Umlösen aus verdünntem Alkohol lieferte 0,24 g acetoxalursauren Harnstoff. Schmelzpunkt 188—189°.

A_2 gelöst, 0,4 g, Schmelzpunkt unscharf bei 130°, nach zweimaligem Umlösen aus Wasser 0,23 g Acetoxalursäure, Schmelzp. 136—137°.

B ätherlöslich, 0,21 g, Schmelzp. 176—200°. Öfteres Umlösen aus Wasser gab 0,02 g reine Parabansäure.

Digitized by Google

Acetoxalursäure bildet lanzenspitzenähnliche, in Wasser und Alkohol mäßig, in Äther sehr schwer lösliche, bei 140° schmelzende Zwillingskrystalle, welche 1 Mol Krystallwasser enthalten. Die in beiden Hälften des Zwillings liegenden Richtungen kleinster optischer Elastizität bilden mit der Längsrichtung einen Winkel von durchschnittlich 18° (gemessen 10—26°), unter sich den doppelten Winkel.

0,1807 g gaben 0,2057 CO_2 und 0,0691 H_2O.

0,1752 g „ 21,9 ccm feuchtes Stickgas bei 9° und 748,5 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_6O_5N_2.H_2O$	Gef.
C	31,24	31,05
H	4,20	4,27
N	14,58	14,73

Die wäßrige Lösung reagiert sauer und zersetzt Kaliumbicarbonat unter Bildung von acetoxalursaurem Kali. 0,5 g wurden in wenig warmem Wasser gelöst und mit einer kaltgesättigten Kaliumbicarbonatlösung titriert. Verbraucht 0,253 g $KHCO_3$ g, ber. 0,26 g. Die beim Einengen der Lösung auf 2 ccm abgeschiedenen Krystalle wogen 0,45 g und schmolzen bei 218° unter Zersetzung. Die Mischung, mit einem nach Behrend und Beer[1]) dargestellten, bei 217° schmelzenden Vergleichspräparat schmolz bei 217—218°.

0,3300 g verloren bei 120° 0,0480 H_2O u. gaben 0,1177 K_2SO_4.

	Ber. für $C_5H_5O_5N_2K.2H_2O$	Gef.
H_2O	14,52	14,41
K	15,75	15,87

Das Filtrat gab beim Eindunsten noch 0,15 g Salz vom Schmelzp. 217°. Gesamtausbeute also 0,60 g statt der berechneten 0,65 g.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde das acetoxalursaure Kali durch Behandlung mit Salzsäure in das saure Salz übergeführt. Es schmolz bei 199—200°, die Mischung mit einem nach Behrend und Beer hergestellten, bei

[1]) Diese Annalen 362, 117 (1908).

Digitized by Google

200° schmelzenden Vergleichspräparat; zeigte denselben Schmelzpunkt.

0,2163 g gaben 0,0500 K_2SO_4; entspr. 10,13 Proz. K, ber. für $C_5H_5O_5N_2K.C_5H_6O_5N_2$ 10,37 Proz.

Beim Kochen von acetoxalursaurem Kali mit Kaliumbicarbonat erfolgte glatte Spaltung in Acetylharnstoff und Oxalsäure.

0,5 g = 2 m-Mol. wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0,2 g Kaliumbicarbonat = 2 m-Mol 15 Minuten gekocht. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle, 0,15 g, schmolzen bei 214°; mit Acetylharnstoff gemischt, bei derselben Temperatur. Dem Verdunstungsrückstand der oxalsäurehaltigen Lösung wurden durch Alkohol noch 0,05 g bei 200—205° schmelzendes Produkt entzogen. Zusammen also 2,0 g Acetylharnstoff, ber. 2,04 g.

Acetoxalursäure löst sich bei gelindem Erwärmen in Ammoniakwasser. Die Lösung scheidet beim Erkalten trapezförmige Kryställchen ab, die sich häufig zu Zwillingen vereinigen und zur Längsrichtung parallel ausliefen. Das Produkt ist nicht identisch mit oxalursaurem Ammon, welches langgestreckte, schief auslöschende Nadeln bildet, und besteht wahrscheinlich aus acetoxalursaurem Ammon.

Acetoxalursaurer Harnstoff krystallisiert in sehr kleinen, zur Längsrichtung parallel auslöschenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 189° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,1800 g gaben 0,2090 CO_2 und 0,0707 H_2O.
II. 0,1800 g „ 0,2091 CO_2 und 0,0703 H_2O.
III. 0,1740 g „ 34 ccm feuchtes Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.
IV. 0,1800 g gaben 36,3 ccm feuchtes Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für	Gef.			
	$C_5H_6O_5N_2.CH_4ON_2$	I	II	III	IV
C	30,77	31,67	31,68	—	—
H	4,28	4,40	4,37	—	—
N	23,93	—	—	22,81	23,10

Digitized by Google

Acetoxalsaurer Harnstoff löst sich in Wasser mit saurer Reaktion, in Bicarbonatlösung unter Aufschäumen. 0,5 g verbrauchten zum Neutralisieren 0,2128 g Kaliumbicarbonat, ber. 0,2137 g. Die beim Einengen der Lösung erhaltenen Krystalle, 0,40 g, schmolzen bei 218° unter Zersetzung, die Mischung mit acetoxalursaurem Kali zeigte denselben Schmelzpunkt.

0,3925 g verloren bei 120° 0,0562 H_2O u. gaben 0,1362 K_2SO_4.

	Ber. für $C_5H_5O_5N_2K.2H_2O$	Gef.
H_2O	14,52	14,32
K	15,75	15,57

Die Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten 0,24 g, die mit 3 ccm absolutem Alkohol behandelt wurden. Ungelöst blieben 0,11 g, Schmelzp. 209°, die sich nach dem Umkrystallisieren als acetoxalursaures Kali erwiesen. Im ganzen wurden also 0,51 g acetoxalursaures Kali erhalten statt der berechneten 0,53 g.

In die alkoholische Lösung gingen 0,12 g. Schmelzpunkt 88—107°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 130°. Die Mischung mit Harnstoff schmolz bei 131°. Beim Versetzen mit starker Salpetersäure entstanden bei 162° unter Gasentwicklung schmelzende Krystalle von Harnstoffnitrat, die durch den Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurden.

Die Acetoxalursäure zeigte zuweilen nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, wenn die Lösung einige Zeit im Sieden erhalten wurde, beim Schmelzen eine Trübung, die bei 180° verschwand. Meistens gelang es dann durch Behandlung mit Alkohol, eine geringe Menge des bei 189° schmelzenden Harnstoffs daraus abzuscheiden.

Bei häufigem Umkrystallisieren des acetoxalursauren Harnstoffs aus siedendem Wasser wurde einmal ein bei 197° schmelzender Stoff erhalten, der nach der Analyse eine Verbindung von je einer Molekel Acetoxalursäure, Oxalursäure und Oxalsäure darstellen könnte.

Digitized by Google

0,1800 g gaben 0,1984 CO_2 und 0,0497 H_2O.
0,1830 g „ 23,4 ccm feuchtes Stickgas bei 18° u. 747 ccm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_{13}N_4$	Gef.
C	30,29	30,07
H	3,05	3,08
N	14,15	14,44

Der bei 156° schmelzende Oxalursäureester entstand hier, sowie bei der unten beschriebenen Acetylierung der Parabansäure nur, wenn nach dem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid sofort zur heißen Lösung Alkohol zugesetzt wurde. Die Esterbildung tritt auch ein, wenn Acetoxalursäure mit Alkohol bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhitzt wird. Dagegen gibt Acetoxalursäure beim Kochen mit Alkohol allein keinen Ester.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methyloxalursäure.

0,29 g Methyloxalursäure wurden durch 1- bis $1^1/_2$ stündiges Erwärmen mit 2 ccm Essigsäureanhydrid im Wasserbade in Lösung gebracht. Nach Verdünnen mit 5 ccm Wasser schieden sich beim Erkalten 0,05 g rhombische Blättchen, A, aus, die bei 174—175° schmolzen und in der Richtung der Diagonale des spitzen Winkels auslöschten. Das Produkt war weder mit Methyloxalursäure, noch mit der noch zu beschreibenden Methylacetylparabansäure vom Schmelzp. 181—183° identisch, zeigte Oxalursäurereaktion und zersetzte Kaliumbicarbonat unter Bildung feiner Nadeln.

Der nach dem Verdunsten des Filtrats von A bleibende Rückstand B, 0,24 g, hinterließ beim Behandeln mit wenig Wasser 0,005 g Krystalle B_1, Schmelzp. 190 bis 194° unter Trübung. Der Mutterlaugenrest B_2, 0,20 g, gab nach zweimaligem Umlösen Krystalle vom Schmelzpunkt 150—151°. Die Mischung mit Methylparabansäure (Schmelzp. 153—155°) schmolz bei 152—154°.

Bei einem anderen Versuche wurden aus 0,29 g Methyloxalursäure 0,1 g unscharf bei 140—160°, gereinigt

Digitized by Google

bei 175° schmelzende Krystalle neben Methylparabansäure erhalten.

0,29 g Methyloxalursäure wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden gelinde gekocht, dabei entwich Kohlensäure. Der nach Verdünnung mit Wasser erhaltene Verdunstungsrückstand, 0,22 g, lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol 0,07 g silberweiße Blättchen von Methylacetylparabansäure, Schmelzp. 180—181°. A ist identisch mit der bei der Acetylierung von Methylparabansäure erhaltenen Säure.

Der Rückstand B des Filtrats von A gab beim Umlösen aus Alkohol 0,09 g zwischen 135 und 160° schmelzende Krystalle. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 174—175°. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Die Versuche zeigen, daß bei der Acetylierung bei etwa 100° in der Hauptsache Methylparabansäure entsteht, die bei höherer Temperatur zu Methylacetylparabansäure acetyliert wird. Daneben tritt in geringer Menge ein bei 175° schmelzender Körper, vielleicht Acetylmethyloxalursäure, auf, dessen Menge sich bei stärkerem Erhitzen kaum vergrößert.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxalursäureester.

0,48 g Oxalursäureester wurden mit 2—3 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die anfangs citronengelbe Lösung färbte sich unter Kohlensäureentwicklung später bräunlich. Beim Verdünnen der abgekühlten Flüssigkeit mit 15—20 ccm Äther schieden sich 0,01 g bei 179—181° unter Zersetzung schmelzende Krystalle A ab. Die Substanz bildete vierseitige, diagonal auslöschende Blättchen, zeigte Oxalursäurereaktion und war nicht identisch mit acetoxalursaurem Harnstoff. Zur weiteren Untersuchung reichte die Menge nicht aus. Das Filtrat von A wurde verdunstet, der Rückstand B mit Äther verrieben. Der ungelöste Teil B, 0,04 g, schmolz bei 139—140° und er-

Digitized by Google

wies sich als Acetoxalursäure. Das Filtrat B_2 hinterließ beim Verdunsten einen nicht krystallisierenden Sirup. Dieser gab mit starkem Ammoniakwasser eine dicke weiße, feinkrystallinische Ausscheidung. Der mit wenig Wasser und Alkohol gedeckte Niederschlag erwies sich durch die Analyse, Übereinstimmung der Krystallform und Löslichkeit mit einem Vergleichspräparat als Oxamid. 0,1793 g gaben bei der Destillation mit Kalilauge 0,0701 g NH_3, berechnet 0,0693 g. Im Rückstand wurde die Oxalsäure als Kalksalz gefällt und als Calciumoxyd gewogen. Gefunden 0,1169 g CaO, berechnet 0,1141 g.

Die Löslichkeit von Oxamid in heißem Wasser wurde annähernd zu 1:160, in kaltem zu 1:1200 festgestellt. 0,061 g lösten sich in 10 ccm siedendem Wasser, davon krystallisierten 0,050 bis 0,055 g beim Erkalten aus. Das Oxamid krystallisiert in sehr kleinen Nadeln, die Richtung größter optischer Elastizität ist etwa 29° (gemessen 25—32°) gegen die Längsrichtung geneigt. Die Nädelchen lagern sich meist federfahnenartig unter einem Winkel von etwa 58° zusammen, so daß die ganze Fahne parallel zur Längsrichtung auslöscht.

Bei längerer Dauer der Acetolyse des Oxalursäureesters vermehrt sich die Menge des ätherlöslichen etwas, während sich die Ausbeute an Oxamid nicht wesentlich ändert.

0,48 g des Esters wurden 3 Stunden mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid gekocht. Nach Verdünnen mit Äther wurden 0,02 g der bei 178° schmelzenden Blättchen abgesaugt. Der im Vakuum getrocknete Rückstand des Filtrats wurde bis auf unwägbare Flocken von Äther aufgenommen und gab nach Verdunsten des Äthers 0,157 g Oxamid.

Bei $4^1/_2$ stündigem Kochen von 0,48 Ester mit Essigsäureanhydrid wurden 0,16 g Oxamid gewonnen.

Versetzt man nach beendigter Acetolyse die noch heiße Lösung mit Alkohol, so entsteht analog wie bei der Oxalursäure der Ester der Acetoxalursäure.

Digitized by Google

0,64 g Oxalursäureester wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden gekocht. Die noch heiße Lösung wurde mit 5 ccm Alkohol verdünnt und verdunstet. Der Rückstand wurde mit 5 ccm Äther verrieben und dadurch 0,11 g Krystalle abgeschieden, die teilweise bei 145—150°, vollständig gegen 180° schmolzen. Umkrystallisieren aus Alkohol ergab 0,05 g, Schmelzpunkt 155°. Die Mischung mit Acetoxalursäureester zeigte denselben Schmelzpunkt. Das zum Sirup eingedunstete Filtrat gab mit Ammoniak 0,21 g Oxamid.

Das in dem ätherlöslichen Sirup vermutete Acetoxamäthan ließ sich in geringer Menge folgendermaßen daraus isolieren. 1,92 g Oxalursäureester wurden mit 9 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden gekocht, die Lösung mit 15 ccm Alkohol verdünnt und verdunstet. Bei der Extraktion des Rückstandes mit 15 ccm Äther blieben 1,22 g ungelöst. Der durch Verdunsten des Äthers erhaltene Sirup wurde zweimal mit je 40 ccm Petroläther ausgekocht. Die Lösungen schieden beim Erkalten einen Sirup ab, der mit Ammoniak nur wenig Oxamid gab. Aus den abgegossenen Lösungen wurde der Petroläther größtenteils abdestilliert, der Rest im Vakuum neben Paraffinschnitzeln getrocknet, worauf nach 1—2 Tagen Krystallisation eintrat. 0,13 g Sirup lieferten nach dem Absaugen auf einem Tonteller 0,038 g bei 48—49° schmelzende Krystalle. Bei Behandlung mit etwas Äther wurden daraus 0,022 g bei 52—53° schmelzende Krystalle gewonnen. Die Mischung mit einem bei 53—54° schmelzenden Präparat von Acetoxamäthan (Darstellung siehe unten) zeigte denselben Schmelzpunkt. Beim Verdunsten einiger Tropfen der ätherischen Lösung auf dem Objektträger wurden die dem Acetoxamäthan eigentümlichen rhombischen Blättchen und schwalbenschwanzähnlichen Zwillinge beobachtet.

In einem Parallelversuch mit 0,96 g des Esters betrug die Menge der ätherlöslichen Produkte der Aceto-

Digitized by Google

lyse 0,72 g. Daraus wurden 0,02 g Acetoxamäthan vom Schmelzp. 52—54° gewonnen.

Bei einem weiteren Versuch konnte auch eine kleine Menge Oxamäthan nachgewiesen werden. 0,96 g Oxalursäureester wurden mit 4,8 g Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden gekocht und zur heißen Lösung 9 ccm absoluter Alkohol gegeben. Der Verdunstungsrückstand, 0,95 g, wurde mit Chloroform behandelt, wobei 0,07 g Acetoxalursäureester zurückblieben. Das Chloroformextrakt, 0,87 g, wurde 6 mal mit je 20 ccm Petroläther ausgekocht. Aus den beiden ersten Extrakten wurden etwa 0,04 g Acetoxamäthan gewonnen. Die 4 letzten Auszüge schieden beim Erkalten kleine Prismen ab, die bei 108 bis 110°, mit Oxamäthan (Schmelzp. 114—115°) gemischt, bei 111,5—113,5° schmolzen und mit Ammoniak sofort Oxamid gaben, also wohl aus Oxamäthan bestanden. Aus den Filtraten wurden noch etwa 0,03 g Acetoxamäthan gewonnen.

Der in Petroläther nicht gelöste Teil wurde mit 5 ccm Benzol ausgekocht, wobei 0,04 g Sirup zurückblieben. Die Benzollösung schied beim Erkalten 0,18 g etwas klebrige Krystalle ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol 0,08 g Acetoxalursäureester A ergaben. Das alkoholische Filtrat hinterließ beim Verdunsten von Sirup durchsetzte Krystalle B, die auf dem Tonteller abgepreßt, 0,02 g wogen. Das benzolische Filtrat gab beim Verdunsten 0,23 g Sirup mit Krystallen. Nach dem Absaugen auf dem Tonteller hinterblieben 0,05 g Kryställchen, die aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert und mit B vereinigt wurden. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin wurden 0,01 g sehr feine, verfilzte Nädchen vom Schmelzp. 80—95° erhalten, die, nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bei 101—106°, und mit Oxamäthan gemischt, bei 106—111° schmolzen, mit Ammoniak sofort Oxamid gaben und also wohl ebenfalls aus Oxamäthan bestanden.

Digitized by Google

Acetoxamäthan.

Oxamäthan wird von Essigsäureanhydrid auch bei längerem Kochen nur unvollständig acetyliert, viel leichter und vollständiger dagegen beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 130—140°. 0,47 g Oxamäthan wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden gekocht. Nach dem Verdunsten der mit Alkohol verdünnten Lösung hinterblieben 0,45 g eines nicht krystallisierenden Sirups, der mit Ammoniak Oxamid gab. Methylaminlösung schied ein bei 185—195° schmelzendes Gemisch von Mono- und Dimethyloxamid ab, welches durch Chloroform in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. 100 ccm Chloroform lösen bei Zimmertemperatur etwa 0,02 g Monomethyl- und 1,0 g Dimethyloxamid, bei Siedetemperatur 0,05 g Monomethyl- und 2 g Dimethyloxamid.

Bei Behandlung von 0,38 g des bei 185—195° schmelzenden Gemisches mit 20 ccm kaltem Chloroform und Waschen mit 10 ccm Chloroform blieb ein Rückstand von 0,12 g, der bei 220—222°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 228—229°, mit Methyloxamid, Schmelzp. 229—231°, gemischt bei 228—230° schmolz. Das Methyloxamid krystallisiert in langgestreckten, unter einem Winkel von etwa 70° schief abgeschnittenen Blättchen, kleinste optische Elastizität parallel der Längsrichtung.

Der Chloroformauszug enthielt 0,25 g bei 208—209° schmelzende Krystalle, die, aus Wasser umkrystallisiert bei 212—213°, mit Dimethyloxamid, Schmelzp. 212 bis 213°, gemischt, bei 212—213° schmolzen. Das symmetrische Dimethyloxamid bildet langgestreckte, zugespitzte Blättchen. Der Winkel an der Spitze wurde im Mittel zu 125°, die beiden anderen zu 109 und 125° gemessen; die im Winkel von 109° gelegene Richtung kleinster optischer Elastizität war gegen die Längsrichtung um etwa 14° geneigt. Da Oxamäthan mit Methylamin bekanntlich Methyloxamid, Acetoxamäthan aber Dimethyloxamid

Digitized by Google

gibt, lag in dem sirupförmigen Acetylierungsprodukt jedenfalls ein Gemisch der beiden Körper vor.

2,34 g Oxamäthan wurden mit 5 ccm Acetylchlorid 2 Stunden auf 130—140° erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids gewonnene, in der Kälte erstarrende Sirup wurde mit Äther ausgekocht, die ätherische Lösung von braunem Harz getrennt und verdunstet. Durch Behandlung des Rückstandes mit Äther wurden 1,14 g reines, bei 53—54° schmelzendes Acetoxamäthan erhalten, außerdem durch Verdunsten des Filtrats und Waschen der siruphaltigen Krystalle mit Äther noch 0,44 g vom Schmelzp. 49 bis 51°. Aus dem bei nochmaligem Eindunsten der Mutterlauge hinterbleibenden Sirup wurden bei tagelangem Aufbewahren im Vakuumexsiccator noch 0,02 g unverändertes Oxamäthan vom Schmelzp. 110° abgeschieden. Der Schmelzpunkt des aus Äther umkrystallisierten Acetoxamäthans blieb konstant bei 54—55°.

0,1820 g gaben 0,3030 CO_2 und 0,0971 H_2O.
0,1912 g „ 14,9 ccm feuchtes Stickgas bei 16° und 756,5 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_9O_4N$	Gef.
C	45,26	45,40
H	5,70	5,97
N	8,81	8,99

Acetoxamäthan zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, ein 4 Wochen altes Präparat schmolz z. B. bei 45—47°. Durch Decken mit Äther wurde der Schmelzpunkt wieder auf die normale Höhe gebracht. Der Körper krystallisiert aus Äther in rhombischen Blättchen, deren Winkel zu 53,5 und 126,5° gemessen wurden. Die Richtung kleinster optischer Elastizität liegt parallel zu einer der Kanten. Sehr häufig wurden schwalbenschwanzartige Zwillinge nach einer der Kanten beobachtet, wie sie beim Gips auftreten. Gemessener Winkel der nicht zusammenfallenden Kanten 106—107°. Die Richtungen kleinster optischer Elastizität lagen meist in beiden

Digitized by Google

Hälften des Zwillings parallel zu den zusammenfallenden Kanten, zuweilen aber auch zu den nicht zusammenfallenden, so daß sie sich unter einem Winkel von 107° kreuzten.

Eine Probe Acetoxamäthan wurde in verdünnter Methylaminlösung unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die mit Wasser, Alkohol und Äther gedeckt bei 211° schmolzen. Die Mischung mit Dimethyloxamid, Schmelzp. 213—214° schmolz bei 212°. Es wird also nicht nur das Äthoxyl, sondern auch die acetylierte Aminogruppe durch die Methylaminogruppe ersetzt.

Wie das Verhalten gegen Anilin zeigt, wird die letzte sogar leichter als das Äthoxyl durch Basen abgespalten.

0,32 g Acetoxamäthan (2 m-Mol) wurden in 4 g Anilin (4,3 m Mol) gelöst. Beim Verdunsten im Vakuum und Waschen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure blieben 0,13 g schief auslöschende Nadeln zurück. Diese wurden mit Alkohol behandelt, wobei 0,01 g feine Blättchen vom Schmelzp. 241—243° ungelöst blieben. Das Gemisch mit Oxanilid, Schmelzp. 245°, schmolz bei 244 bis 245°. Die alkoholische Lösung hinterließ beim Verdunsten 0,105 g schöne Prismen, die bei 58—60° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurden 0,08 g flache, unter einem Winkel von etwa 54° abgeschnittene Prismen erhalten. Die Richtung größter optischer Elastizität lag im stumpfen Winkel, etwa 33° gegen die Längsrichtung geneigt.

Die Krystalle schmolzen bei 63—65g, mit Oxanilsäureester, Schmelzp. 65—66°, gemischt, bei 65—66°. Es war also neben wenig Oxanilid hauptsächlich Oxanilsäureester entstanden.

Acetylierung der Parabansäure.

Orientierende Versuche ergaben, daß sich Parabansäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Kohlen-

Digitized by Google

säureabspaltung und ziemlich starker Bräunung löst. Diese wurde abgeschwächt, als die Acetylierung mit essigsäurehaltigem Anhydrid ausgeführt wurde.

0,57 g Parabansäure wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eisessig eine Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Aus der mit 12 ccm Äther verdünnten Lösung schieden sich innerhalb 12 Stunden 0,25 g bei 139—140° schmelzende Krystalle ab, die aus heißem Wasser in lanzenspitzenähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 140° wiederkamen. Die Mischung mit der aus Oxalursäure dargestellten Acetoxalursäure zeigte denselben Schmelzpunkt. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten 0,45 g Rückstand, der bei 160° sinterte und über 200° unter Zersetzung schmolz. Durch Reinigen mit Wasser wurde daraus eine geringe Menge Parabansäure wiedergewonnen.

Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von 0,57 g Parabansäure mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eisessig wurde etwas mehr, nämlich 0,32 g Acetoxalursäure vom Schmelzpunkt 139—140° erhalten, die nach dem Umlösen aus Wasser konstant bei 140° schmolz.

0,1788 g gaben 0,2050 CO_2 und 0,0658 H_2O.
0,1710 g „ 21,3 ccm feuchtes Stickgas bei 15° u. 743 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_6O_5N_2.H_2O$	Gef.
C	31,24	31,27
H	4,20	4,12
N	14,58	14,44

0,192 g der Säure verbrauchten zur Neutralisation 0,096 g $KHCO_3$ statt der berechneten 0,10 g und lieferten 0,23 g acetoxalursaures Kali. Berechnet 0,248 g.

Wurde die nach beendigter Acetolyse erhaltene Lösung noch heiß mit Alkohol versetzt, so entstand an Stelle der freien Säure deren Ester.

0,57 g Parabansäure wurden wie oben $1^1/_2$ Stunden acetyliert. Beim Verdünnen der heißen Lösung mit 6 ccm Alkohol schieden sich im Verlauf von 24 Stunden

Digitized by Google

0,4 g bei 155—156° schmelzende Krystalle von Acetoxalursäureester ab. Der Rückstand des eingedunsteten Filtrates bestand aus einem in Äther leicht löslichen Sirup und weniger leicht löslichen Krystallen, 0,05 g vom Schmelzp. 145—150°. Aus dem Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung konnte etwas Parabansäure isoliert werden.

Zur Untersuchung des ätherlöslichen Teils diente folgender Versuch. Die durch Acetylierung von 1,14 g Parabansäure erhaltene Lösung gab nach der Zersetzung mit Alkohol 0,75 g bei 155—156° schmelzenden Acetoxalursäureester. Der Rückstand des Filtrats wurde zweimal mit je 10 ccm Äther ausgezogen und das Ungelöste aus Wasser umkrystallisiert. Erhalten 0,09 g vom Schmelzpunkt 155—156°. Die Ätherextrakte ließen beim Verdunsten 0,32 g Sirup zurück. Daraus wurden durch starkes Ammoniakwasser 0,03 g Nadeln abgeschieden, die auf Grund ihrer Krystallform und Löslichkeit als Oxamid erkannt wurden. 0,02 g lösten sich in 3—4 ccm siedenden Wassers, wovon beim Erkalten 0,018 g wieder auskrystallisierten.

Dieser Versuch zeigt, daß der bei der Acetolyse von 10-m Mol = 1,14 g Parabansäure gebildete ätherlösliche Sirup nur etwa 0,03 g Oxamid bildet. Bei einem anderen, bei dem die Acetolyse mit reinem Anhydrid ohne Zusatz von Eisessig ausgeführt wurde, wurden 0,035 g Oxamid erhalten, während die aus der äquivalenten Menge Acetoxalursäureester entstehenden leicht löslichen Anteile etwa 0,5 g Oxamid lieferten. Daraus folgt, daß diese Oxamäthan und Acetoxamäthan enthaltenden Teile nicht etwa aus bei der Acetolyse des Oxalursäureesters als Zwischenprodukt auftretender Parabansäure entstanden sein können.

Analyse des Acetoxalursäureesters:

0,1768 g gaben 0,2677 CO_2 und 0,0810 H_2O.
0,1846 g „ 22,8 ccm feuchtes Stickgas bei 11° u. 741,5 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_7H_{10}O_5N_2$	Gef.
C	41,56	41,30
H	4,99	5,02
N	13,87	14,36

Der Ester wird von Bicarbonatlösung nicht verändert, bildet jedoch mit Kaliumcarbonatlösung acetoxalursaures Kali. 0,2 g lösten sich beim Erwärmen in überschüssiger Kaliumcarbonatlösung. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, aus welchem 0,20 g acetoxalursaures Kali abgesaugt wurden, das bei 218° schmolz und beim Mischen mit einem Vergleichspräparat, Schmelzp. 218°, seinen Schmelzpunkt beibehielt.

Zum Nachweis des Alkohols wurden 0,2 g des Esters in wenig überschüssiger Kalilauge gelöst. Von der Lösung wurden 1—2 ccm abdestilliert und im Destillat der Alkohol durch die Jodoformreaktion festgestellt.

Acetoxalursäureester bildet mit Ammoniakwasser lange, zur Lösungsrichtung parallel auslöschende, in kaltem Wasser schwerlösliche Nadeln, welche Oxalursäurereaktion zeigen. Das Produkt unterscheidet sich vom Oxamid durch Krystallform und Löslichkeit und stellt wahrscheinlich Oxaluramid oder Acetoxaluramid dar. Auch in Methylaminlösung ist der Ester unter Bildung eines Oxalursäureabkömmlings löslich. Der acetylierte Harnstoffrest wird also durch Ammoniakderivate nicht wie die acetylierte Aminogruppe des Oxamäthans abgespalten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methyloxalursäureester.

Beim Kochen des Methyloxalursäureesters mit Essigsäureanhydrid entsteht außer einer reichlichen Menge Methylacetylparabansäure und wenig Methylparabansäure auch ein in Äther leicht löslicher Sirup, der mit Ammoniak Oxamid und mit Methylamin ein Gemisch von Mono- und Dimethyloxamid gibt.

Digitized by Google

0,696 g Methyloxalursäureester wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden gekocht, wobei Kohlensäure nachgewiesen wurde. Die beim Verdünnen der erkalteten Flüssigkeit mit 15 ccm Äther abgeschiedenen Krystalle wurden mit Äther gedeckt. Erhalten wurden 0,36 g silberweiße Blättchen, die sich oberhalb 160° röteten und bei 181—183° unter Zersetzung schmolzen. Das Gemisch mit der durch Acetylierung von Methylparabansäure leicht erhältlichen Methylacetylparabansäure zeigte denselben Schmelzpunkt. Das ätherische Filtrat hinterließ 0,28 g eines von Krystallen durchsetzten Sirups, der zweimal mit je 12 ccm Petroläther ausgekocht wurde. Die Lösungen schieden beim Erkalten 0,03 g Sirup ab, der mit Ammoniak nur Spuren von Oxamid gab. Der Verdunstungsrückstand der Petrolätherauszüge, 0,05 g, blieb auch bei tagelangem Aufbewahren im Vakuumexsiccator sirupförmig, desgleichen beim Impfen mit Acetoxamäthan. Ammoniak erzeugte in einer Probe nur wenig Oxamid, auf die Gesamtmenge des Sirups berechnet 0,013 g. Aus dem in Petroläther unlöslichen Teil wurden durch Umkrystallisieren 0,1 g bei 150—151° schmelzender Methylparabansäure erhalten. Die Mischprobe mit einem bei 152—153° schmelzenden Vergleichspräparat schmolz bei 151—152°. Ein Versuch, durch verkürzte Dauer der Acetylierung die reichliche Bildung von Methylacetylparabansäure einzuschränken, führte zu dem Ergebnis, daß sich neben diesem Körper ein bei 137—138° schmelzendes Methyloxalursäurederivat bildete, das wegen Materialmangels nicht näher untersucht werden konnte.

0,696 g des Esters wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid 30 Minuten gelinde gekocht. Beim Verdünnen mit Äther schieden sich 0,25 g Methylacetylparabansäure vom Schmelzp. 181—183° ab. Aus dem beim Verdunsten des Filtrats erhaltenen Rückstand hinterblieben bei der Behandlung mit Äther 0,15 g bei 133—135° schmelzende Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei

Digitized by Google

137—138° schmolzen. Der Körper krystallisiert aus Wasser in prismatischen, aus Alkohol in rhombischen Blättchen, deren Winkel 70—110° messen. Die Richtung größter optischer Elastizität lag parallel zu einer Kante. Die wäßrige Lösung reagierte sauer und zeigte Oxalursäurereaktion. Vielleicht lag der Ester einer Methylacetyloxalursäure vor. Beim Verdunsten des ätherischen Filtrats blieben 0,24 g eines teilweise krystallisierten Sirups zurück, der zweimal mit je 15 ccm Petroläther ausgekocht wurde. Der in Petroläther nicht gelöste Teil enthielt noch 0,04 g bei 135—137° schmelzende Substanz. Der aus dem erkalteten Petroläther abgeschiedene Sirup erstarrte zum Teil und gab noch 0,005 g des bei 137—138° schmelzenden Körpers. Ebenso konnte aus dem Verdunstungsrückstand der Petrolätherlösungen noch eine geringe Menge dieses Körpers isoliert werden, während der Rest keine Krystalle mehr gab.

Ferner wurden 0,870 g Methyloxalursäureester mit 4 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden gekocht. Die Lösung wurde nach Zusatz von 5,5 ccm Alkohol im Vakuum verdunstet, der Rückstand, 0,82 g, mit wenig Äther ausgezogen. 0,47, umkrystallisiert 0,40 g reine Methylacetylparabansäure blieben ungelöst; der Rückstand der ätherischen Lösung, 0,37 g Sirup mit wenig Krystallen, ließ beim Behandeln mit 2 ccm und Decken mit 1 ccm Äther 0,055 g Methylparabansäure zurück. Das ätherische Filtrat schied beim Überschichten mit Petroläther innerhalb 2 Tagen 0,07 g unreine Methylparabansäure ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 152—153° schmolz und durch den Schmelzpunkt der Mischprobe solche gekennzeichnet wurde. Der Verdunstungsrückstand des Filtrats gab mit 33 prozentiger Methylaminlösung sofort Krystalle, die nach dem Decken mit Alkohol und Äther mit kaltem Chloroform behandelt wurden. Ungelöst blieb eine geringe Menge von Methyloxamid, das bei 228—230°, mit Methyloxamid, Schmelzpunkt 229—230°, gemischt bei derselben Temperatur

Digitized by Google

schmolz. Der Chloroformauszug hinterließ 0,015 g flache, langgestreckte, schief abgeschnittene Prismen, die Auslöschungsrichtung lag wie beim Dimethyloxamid im stumpfen Winkel, 14,5° zur Längsrichtung geneigt. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz bei 209 bis 211°, mit Dimethyloxamid, Schmelzp. 213—214° gemischt, bei 212—213°. Der Versuch zeigt, daß neben Dimethyl- auch etwas Monomethyloxamid gebildet wird, welches nur aus symmetrischer Methyloxalursäure entstehen kann. Bei der Acetolyse mittels Acetylchlorid konnte das Acetoxamäthan auch als solches nachgewiesen werden.

1,044 g Methyloxalursäureester wurden 2 Stunden mit 3 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid auf 120 bis 130° erhitzt. Der Überschuß des Acetylchlorids wurde im Wasserbade, zuletzt im Vakuum abdestilliert. Der aus Krystallen und etwas gebräuntem Sirup bestehende Rückstand wurde mit Chloroform ausgekocht. Es blieben 0,40 g bei 145—150° schmelzende Prismen zurück, die beim Umlösen aus Wasser 0,32 g Methylparabansäure vom Schmelzp. 151—152° lieferten. Aus der Chloroformlösung schieden sich beim Abkühlen 0,01 g bei 181 bis 182° schmelzende Blättchen von Methylacetylparabansäure ab. Der Rückstand der Chloroformlösung, 0,41 g, wurde zweimal mit je 20 ccm Petroläther ausgekocht. Dabei blieben 0,33 g ungelöst, die aus Alkohol umgelöst 0,02 g Methylacetylparabansäure, Schmelzp. 181—183°, und aus der Mutterlauge 0,04 g Methylparabansäure, Schmelzp. 151—153°, gaben. Die Petrolätherlösungen schieden beim Erkalten 0,017 g Sirup ab, der mit Ammoniak Spuren von Oxamid lieferte. Die vom Sirup abgegossenen Lösungen wurden im Vakuum neben Paraffin verdunstet. Der Rückstand, 0,045 g, war nach 24 Stunden teilweise krystallisiert. Durch Absaugen auf einem Tonteller und Behandeln mit wenig Äther wurden daraus 0,006 g bei 51—52° schmelzende Krystalle gewonnen. Das Gemisch mit Acetoxamäthan (Schmelzp. 53—54°) schmolz bei 51—53°. Durch nochmaliges Decken mit

Digitized by Google

Äther wurde der Schmelzpunkt auf 52—53,5° erhöht. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung auf dem Objektträger wurden dieselben rhombischen Blättchen und Schwalbenschwanzzwillinge erhalten, wie sie beim Acetoxamäthan beobachtet wurden. Die Winkel der Einzelkrystalle wurden zu 53 und 127° gemessen, der Winkel der nicht zusammenfallenden Zwillingskonstanten zu 106—107°. Die Richtung kleinster optischer Elastizität lag parallel zu einer der Kanten, bei den Zwillingen meist zur gemeinsamen. Zwei weitere Versuche hatten ein ganz ähnliches Ergebnis.

Die Möglichkeit, daß das Acetoxamäthan etwa aus Methylparabansäure oder Methylacetylparabansäure entstanden sein könne, wird dadurch ausgeschlossen, daß Methylparabansäure bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid größtenteils in Methylacetylparabansäure übergeführt wird, daß aber die ätherlöslichen Nebenprodukte sich ohne Oxamidbildung in Ammoniak lösen.

0,32 g Methylparabansäure wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wurde mit Äther behandelt. Dabei wurden 0,32 g silberweiße Blättchen von Methylacetylparabansäure erhalten, die sich oberhalb 160° röteten und bei 181—183°, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182 bis 184°, unter Gasentwicklung schmolzen. Der Verdunstungsrückstand der ätherischen Mutterlauge, 0,07 g, löste sich leicht in Ammoniak. Die auf 90° erwärmte Lösung schied beim Abkühlen kein Oxamid ab und gab beim Ansäuern mit Salzsäure schief abgeschnittene Nadeln von Methyloxalursäure. Schmelzpunkt, sowie der der Mischprobe, 188°.

Bei zwei weiteren Versuchen wurden aus 0,32 g und 0,96 g Methylparabansäure 0,34 g und 0,95 g der bei 181—183° schmelzenden Methylacetylparabansäure erhalten. Die in Äther leicht löslichen Teile gaben mit Ammoniak ebenfalls kein Oxamid.

Digitized by Google

Dieselben Produkte entstanden, als die durch Kochen von 0,32 g Methylparabansäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung noch heiß mit 6 ccm Alkohol verdünnt wurde. Es wurden 0,28 g Methylacetylparabansäure vom Schmelzp. 181—183° gewonnen. Die Methylparabansäure wird also unter diesen Bedingungen nicht analog der Parabansäure in Methylacetyloxalursäureester übergeführt.

0,64 g Methylparabansäure wurden mit 3 ccm Acetylchlorid 2 Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids wurde der Rückstand mit Äther behandelt. Die ungelösten 0,38 g, Schmelzpunkt 135—138°, gaben beim Umkrystallisieren aus Alkohol nur 0,082 g Methylacetylparabansäure vom Schmelzp. 182—183°. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand lieferte beim Umlösen aus Alkohol 0,32 g bei 150° schmelzende unveränderte Methylparabansäure. Aus der Endlauge wurden durch Ammoniak keine festen Teile ausgeschieden.

Die Methylparabansäure wird hiernach durch Acetylchlorid weit weniger leicht acetyliert als durch Essigsäureanhydrid, während beim Oxamäthan gerade das Gegenteil der Fall ist.

Methylacetylparabansäure krystallisiert in unregelmäßig geformten, bei 182—184° schmelzenden Blättchen, deren wäßrige Lösung sauer reagiert und die Oxalursäurereaktion zeigt. Sie ist in Äther sehr schwer, in Alkohol und Wasser leichter löslich.

0,1735 g gaben 0,2704 CO_2 und 0,0553 H_2O.
0,1810 g „ 25,7 ccm feuchtes Stickgas bei 14° u. 760 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6O_4N_2$	Gef.
C	42,33	42,51
H	3,56	3,57
N	16,48	16,62

Die Säure löst sich mit schwacher Kohlensäureentwicklung in kalter Kaliumbicarbonatlösung, fällt jedoch

Digitized by Google

beim Ansäuern größtenteils wieder aus. Erst beim Erhitzen der alkalischen Lösung erfolgt Umwandlung in methyloxalursaures Kali, woraus Salzsäure Methyloxalursäure freimacht, und gleichzeitig weitere Aufspaltung zu Kaliumoxalat. Beim Neutralisieren einer wäßrigen Lösung von Methylacetylparabansäure mit Ammoniak entsteht methyloxalursaures Ammon, das sich beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak langsam unter Oxalatbildung zersetzt.

Zum Vergleich sei hier noch das Verhalten der Parabansäure und Methylparabansäure gegen Bicarbonat angeführt. Parabansäure zersetzt eine nicht zu verdünnte Kaliumbicarbonatlösung bereits in der Kälte unter Bildung von oxalursaurem Kali, Schmelzp. 239°, unter Zersetzung.

Methylparabansäure löst sich in Bicarbonatlösung unter Aufschäumen und wird bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erhitzen zu Methyloxalursäure aufgespalten.[1])

[1]) Vgl. auch Henkel, diese Annalen 378, 181 (1911).

(Geschlossen den 27. Oktober 1920.)

Digitized by Google

Digitized by Google

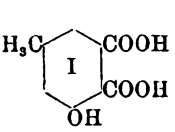
Über die Synthese der γ-Coccinsäure (I) und Versuch zur Synthese der Cochenillesäure (II)[1]);

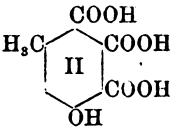
von *C. A. Schleußner* und *H. Voswinckel.*

[Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingelaufen am 2. Mai 1920.)

Theoretischer Teil.





Die von P. Fritsch[2]) aufgefundene Methode zur Einführung von Carboxylgruppen in den Kern aromatischer Oxysäuren mittels Chloralhydrat und Schwefelsäure scheint bisher außer von dem Entdecker nur noch zweimal in Anwendung gebracht zu sein. In allen Fällen wurden die *methylierten* Oxysäure*ester* zugrunde gelegt und in keinem Falle gelang es, die Methylgruppe des Phenolhydroxyls wieder abzuspalten und zu den freien Säuren zu gelangen. Im nachfolgenden wird nun gezeigt, daß sich die Reaktion auch auf die freien Oxysäuren mit offenem Hydroxyl anwenden läßt und daß selbst bei Nachbarstellung von Hydroxyl und Carboxyl eine eventuell zu erwartende Chloralidbildung nicht eintritt.

Da die Reaktion im vorliegenden Falle nicht in der einfachen Weise verlief wie in den bisher bekannt gewordenen Fällen, so sei an dieser Stelle etwas näher auf ihren Mechanismus eingegangen.

[1]) Von C. Liebermann und H. Voswinckel, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 688, 1733 (1897), als Abbauprodukt der Carminsäure und von Dimroth, diese Annalen **399**, 43 (1913), als Abbauprodukt der Kermessäure aufgefunden.

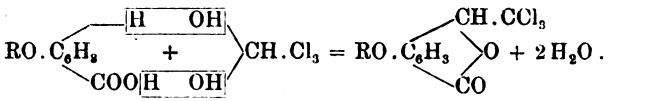
[2]) Diese Annalen **296**, 351 (1897).

Digitized by Google

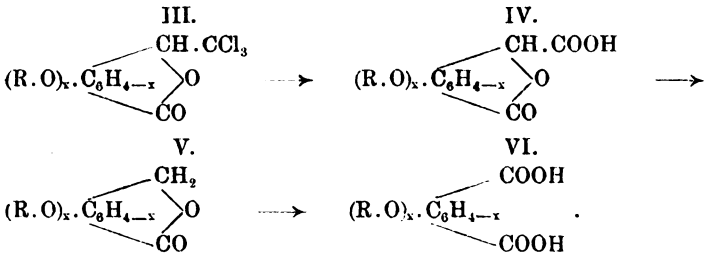
Die Einwirkung von Chloral auf Benzolkohlenwasserstoffe wurde zuerst von A. v. Baeyer[1]) im Anschluß an seine zahlreichen Untersuchungen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole und Phenolcarbonsäuren beobachtet. Die Einwirkung erfolgte in der Art, daß 1 Molekül Chloral mit 2 Molekülen des Phenols zu Diphenyläthanderivaten in Reaktion traten, im Sinne der Gleichung

$$CCl_3HCO + \begin{matrix} C_6H_5OH \\ C_6H_5OH \end{matrix} = CCl_3.HC\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} + H_2O.$$

Im Gegensatz hierzu fand Fritsch[2]), daß bei Einwirkung von Chloralhydrat auf die Äther der Ester von Oxysäuren unter Inanspruchnahme des zum Carboxyl in Orthostellung befindlichen H-Atoms eine Phthalidbildung nach folgender Gleichung erfolgte:



Der weitere Verlauf der Reaktion wird durch folgende Formeln angedeutet.

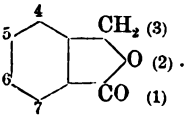


Das durch Kondensation der Oxysäure mit Chloralhydrat erhaltene Trichlormethylphthalid (III) wird durch Verseifung in die entsprechende Phthalidcarbonsäure (IV), diese durch Kohlensäureabspaltung in das Phthalid (V) und letzteres dann durch Oxydation in die substituierte Phthalsäure (VI) übergeführt.

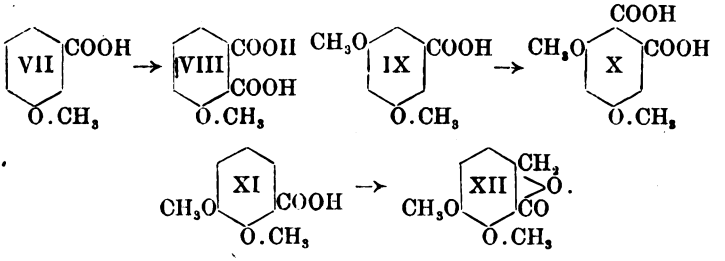
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 1095 (1872).
[2]) Diese Annalen **296**, 351 (1897).

Digitized by Google

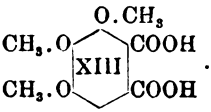
In der Folge wird der Nomenklatur der neuen Körper das nachstehende Schema für Phthalid zugrunde gelegt.



Auf diese Weise stellte Fritsch[1]) aus den Estern der m-Methoxybenzoesäure (VII) und der s-Dimethoxybenzoesäure (IX) die 3-Methoxyphthalsäure (VIII) und die 3,5-Dimethoxyphthalsäure (X)[2]) und schließlich aus der 2,3-Dimethoxybenzoesäure (XI) das Mekonin (XII)[3]) dar.



Weitherhin synthetisierten nach dem gleichen Verfahren Bargellini und Molina[4]) die Trimethoxyphthalsäure (XIII).



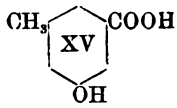
Sie erwies sich als identisch mit der von Windaus[5]) bei der Oxydation des Colchicins und von Feist[6]) beim Abbau eines berberinähnlichen Bestandteils der Columbawurzel erhaltenen Säure.

---

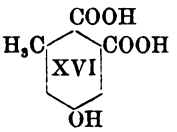
[1]) Diese Annalen **296**, 351 (1897).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 829 (1879).
[3]) Diese Annalen **301**, 359 (1898).
[4]) Zentralbl. **1912**, II, 1114; **1913**, Ia, 23.
[5]) Zentralbl. **1911**, I, 1638; **1914**, Ib, 1455.
[6]) Arch. f. Pharm. **245**, 620 (1907). Zentralbl. **1918**, IIb, 788.

Digitized by Google

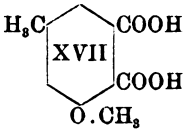
Schließlich versuchte Meldrum[1]) mit Hilfe der Chloralreaktion, ausgehend vom Methyläther der veresterten s-Kresotinsäure (XV),



die β-Coccinsäure (XVI) darzustellen, die von Liebermann und Voswinckel (a. a. O.) durch Abbau der Cochenillesäure (II) dargestellt worden war.



Hierbei erhielt er neben dem Methyläther dieser Säure den Methyläther (XVII) einer isomeren Säure, die er γ-Coccinsäure (I) nannte.



In beiden Fällen gelang es, wie erwähnt, nicht, die Methylgruppen abzuspalten und die freien Säuren darzustellen. Die freien Säuren haben aber eine besondere Bedeutung im Hinblick auf die Möglichkeit, von der einen oder der anderen von ihnen ausgehend zur Cochenillesäure (I), dem nach den Arbeiten von C. Liebermann und H. Voswinkel (a. a. O.) sowie von O. Dimroth[2]) unumgänglichen Ausgangsprodukt für die eventuelle Synthese der Carminsäure, zu gelangen.

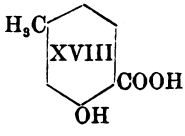
---

[1]) Journ. chem. soc. **99**, 1912 (1911). Zentralbl. 1911, II, 1859.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1387 (1910); **47**, 1213 (1914). Diese Annalen **399**, 1, 36, 43, 62 (1913); **411**, 315 (1917).

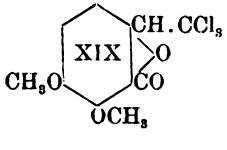
Digitized by Google

Wir versuchten nun zunächst die Darstellung der freien, nicht methylierten γ-Coccinsäure (I). Im Gegensatz zu Meldrum[1]) gingen wir nicht von der schwer zugänglichen s-Kresotinsäure (XV), sondern von der technischen m-Kresotinsäure (XVIII)



aus, und zwar von der freien, nicht methylierten und nicht veresterten Säure, die verhältnismäßig billig im Handel zu haben war. Es wurde hierbei nicht außer acht gelassen, daß für die neu einzuführende Carboxylgruppe die nach den allgemeinen Erfahrungen nicht günstige meta-Stellung zum Hydroxyl in Anspruch genommen werden mußte. Der Versuch ergab aber, daß auch in diesem Fall der Eingriff in der Nachbarstellung zur schon vorhandenen Carboxylgruppe, also tatsächlich in der meta-Stellung zum Hydroxyl erfolgte. Jedoch verlief die Reaktion nicht in der einfachen Weise wie in den angegebenen Fällen. Zugleich zeigte sich, daß durch Abänderung des Verfahrens es möglich ist, in einem vereinfachten Reaktionsgang, ohne Abscheidung der Zwischenprodukte, in guter Ausbeute die gewünschte γ-Coccinsäure zu erhalten.

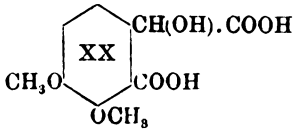
Schon Fritsch hatte bei der Darstellung des Mekonins[2]) eine Abweichung von dem sonstigen Reaktionsverlauf beobachtet. Er erhielt bei der Verseifung des 6,7-Dimethoxy-3-trichlormethylphthalids (XIX)



[1]) Journ. chem. soc. **99**, 1912 (1911). Zentralbl. **1911**, II, 1859.
[2]) Diese Annalen **296**, 359 (1891).

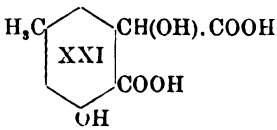
Digitized by Google

anstatt des erwarteten 6,7-Dimethoxy-3-carboxyphthalids einen Körper, in dem er die 3,4-Dimethoxy-2-carboxymandelsäure (XX)

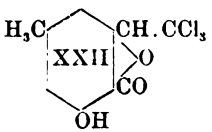


vermutete, ohne sich aber endgültig für diese Formel zu entscheiden.

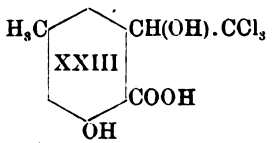
Bei der Kondensation der m-Kresotinsäure (XVIII) mit Chloralhydrat und Schwefelsäure haben wir nun nicht nur eine der obigen Mandelsäure (XX) analoge 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure (XXI)



erhalten, sondern es bildete sich neben dem erwarteten 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphtalid (XXII)



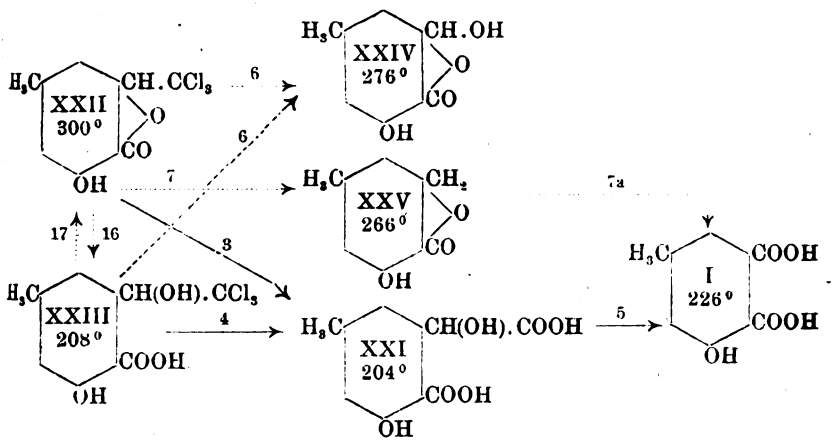
auch die aufgespaltene Form *dieser* Verbindung, das 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol (XXIII)



Das nebenstehende Schema gibt eine Übersicht der erhaltenen Körper und der durchgeführten Reaktionen.

Die → bezeichnen den zur Gewinnung der γ-Coccinsäure günstigsten Darstellungsweg, während die ⇢ Nebenreaktionen darstellen. Die arabischen Zahlen verweisen auf die Nummer der Versuche im praktischen Teil.

Digitized by Google

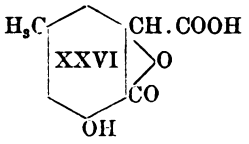


Als direkte Einwirkungsprodukte des Chloralhydrats auf m-Kresotinsäure wurden die beiden durch Formel XXII und XXIII bezeichneten Körper erhalten. Von diesen fiel das Trichlormethylphthalid (XXII) beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser als Niederschlag aus, während das Trichloräthanol (XXIII) beim Eindampfen des schwefelsauren Filtrats in langen Nadeln auskrystallisierte. Abgesehen davon, daß beide Körper bei der weiteren Verarbeitung γ-Coccinsäure (I) ergaben, gelang es auch direkt sie ineinander überzuführen. So erhielten wir (1) durch Kochen des Trichlormethylphthalids (XXII) mit Wasser das Trichloräthanol (XXIII). Ferner wurde bei dem Versuch 16, das Trichlorphthalid (XXII) nochmals mit Chloralhydrat und Schwefelsäure zu kondensieren, das Trichloräthanol (XXIII) und auch umgekehrt bei der erneuten Kondensation (17) des Trichloräthanols (XXIII) mit Chloralhydrat und Schwefelsäure das Trichlorphthalid (XXII) neben dem Ausgangsprodukt gewonnen. Während nun in den sonst beobachteten Fällen die Verseifung stets im Sinne des Schemas



Digitized by Google

erfolgte, erhielten wir das zu erwartende 5-Methyl-7-oxy-3-carboxyphthalid (XXVI)



überhaupt nicht, sondern statt dessen als Hauptprodukt stets die 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure (XXI), einerlei ob wir vom Trichlorphthalid (XXII) oder vom Trichloräthanol (XXIII) ausgingen. Dagegen entstand beim Kochen des Trichlorphthalids (XXII) mit Natriumcarbonat (7) gleich das 3-Methyl-7-oxyphthalid (XXV), wobei sich vermutlich das 5-Methyl-7-oxy-3-carboxyphthalid (XXVI) als Zwischenprodukt gebildet hatte und unter Kohlensäureabspaltung in das 3-Methyl-7-oxyphthalid (XXV) übergegangen war. Das gleiche Phthalid (XXV) konnte auch (8) durch Kohlensäure- und Wasserabspaltung aus der 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure dargestellt werden. Schließlich fanden wir bei der Verseifung (6) des Trichlorphthalids (XXII) unter allen angewandten Bedingungen, bei der Verseifung des Trichloräthanols (XXIII) nur falls die Temperatur oder die Konzentration der Lauge zu hoch war, als Nebenprodukt das 5-Methyl-3,7-dioxyphthalid (XXIV). Da hierbei stets das Entweichen von Chloroform beobachtet wurde, so stellt sich seine Entstehung aus dem Trichlorphthalid als hydrolytische Abspaltung von Chloroform, seine Bildung aus dem Trichloräthanol als Aldolspaltung mit folgender Anhydridbildung dar.[1])

Die Oxydation der 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure (XXI) erfolgte in alkalischer Lösung durch eine 3prozentige Permanganatlösung. Sie vollzog sich fast quantitativ. Ein Überschuß an Permanganat wirkte nicht weiter oxydierend.

---

[1]) S. a. P. Boessneck, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1521 (1885).

Digitized by Google

Wie die beschriebenen Versuche (9, 10) zeigen, war es nicht erforderlich, das Verseifungsprodukt (XXI), die 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure, als solches zu isolieren. Vielmehr konnte die Oxydation direkt mit dem Verseifungsgemisch vorgenommen werden. Allerdings mußte bei der direkten Darstellung der γ-Coccinsäure aus dem Trichlorphthalid (XXII) durch Ansäuern das entstandene 5-Methyl-3,7-dioxyphthalid (XXIV) entfernt werden, da dieses sich nicht auf die gleiche Weise zu γ-Coccinsäure oxydieren ließ.

Nach diesen Erfahrungen schien es nicht unmöglich, von einem der erhaltenen Produkte ausgehend, durch Einführung einer weiteren Carboxylgruppe mittels der Chloralhydratreaktion zur Cochenillesäure zu gelangen. Dieses Ziel wurde nun allerdings noch nicht erreicht, da die Einwirkung von Chloralhydrat auf Trichlormethylphthalid (XXII) sowie auf Trichloräthanol (XXIII) keine, die Einwirkung auf γ-Coccinsäure einstweilen nur unzureichende Mengen einer chlorhaltigen Verbindung ergaben (16, 17, 18).

Experimenteller Teil.

Übersicht.

A. Versuche zur Darstellung der γ-Coccinsäure aus m-Kresotinsäure.
   a) Kondensation von Chloralhydrat mit m-Kresotinsäure zu 5-Methyl-7-oxy-trichlormethylphthalid und 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyl-trichloräthanol (Versuch 1, 2).
   b) Umwandlung des substituierten Trichlormethylphthalids und Trichloräthanols in substituierte Mandelsäure (Versuch 3, 4).
   c) Oxydation der substituierten Mandelsäure zu γ-Coccinsäure (Versuch 5).
   d) Zwischen- und Nebenprodukte (Versuch 6—8).
   e) Direkte Verseifung und Oxydation des Trichlormethylphthalids und Trichloräthanols (Versuch 9, 10).
   f) Derivate der γ-Coccinsäure (Versuch 11, 12, 13, 14, 15).

B. Versuche zur Darstellung der Cochenillesäure
   a) aus dem Trichlormethylphthalid und dem Trichloräthanol (Versuch 16, 17),
   b) aus der γ-Coccinsäure (Versuch 18).

Digitized by Google

1. 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid (Formel XXII).

10 g m-Kresotinsäure und 11 g Chloralhydrat wurden gut verrieben und unter Rühren in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Die zunächst klare Lösung trübte sich nach 2—3 Tagen. Die Reaktion war dann beendet. Das erhaltene Produkt wurde in dünnem Strahl in Eiswasser gegossen und durch lebhaftes Umrühren dafür gesorgt, daß der zunächst rosafarbene, nach dem Auswaschen weiße, voluminöse Niederschlag sich nicht zusammenballte. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde dekantiert und zweimal mit kochendem Wasser ausgewaschen. Beim Eindampfen des Filtrats krystallisierten lange Nadeln aus, deren Untersuchung nach 2. erfolgte. Der voluminöse Niederschlag wurde bei 90° getrocknet. Er backte zu einer knetbaren Masse zusammen, die beim Erkalten erstarrte. Der erhaltene Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigsäure; schwer löslich in Wasser. Aus heißer, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzten Eisessiglösung, scheidet er sich als erstarrendes Öl ab, das bei 100° getrocknet aber noch wechselnde Zusammensetzung zeigte.

Durch Lösen des Körpers in kalter, stark verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure wurde ein rosa gefärbter Niederschlag erhalten, der, mit Wasser wiederholt ausgewaschen und bei 105° getrocknet, die für 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid stimmenden Werte ergab. Schmelzp. etwa 300°.

0,3456 g verloren bei 105° 0,0112 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3Cl_3 + {}^1/_2 H_2O$	Gef.
H_2O	3,2	3,3

0,2241 g gaben 0,3350 AgCl.
0,2002 g „ 0,3120 CO_2 und 0,0491 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_7O_3Cl_3$	Gef.
Cl	37,5	37,0
C	42,8	42,5
H	2,5	2,8

Digitized by Google

Durch einstündiges Kochen mit Wasser ging das 5-Methyl-7-oxytrichlormethylphthalid z. T. in Lösung und krystallisierte beim Eindampfen in seiner aufgespaltenen Form als 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol (XXIII) in langen Nadeln aus. Diese zeigten den Schmelzpunkt 208° C und erwiesen sich als identisch mit dem aus dem schwefelsauren Filtrat auskrystallisierenden Produkt (s. u.).

0,2044 g bei 105° getrocknet gaben 0,2918 AgCl.
0,1760 g „ 105° „ „ 0,2583 CO_2 u. 0,0776 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9O_4Cl_3$	Gef.
Cl	35,2	35,4
C	40,2	39,9
H	3,0	3,2

Auch bei der erneuten Kondensation des 5-Methyl-7-oxytrichlormethylphthalids mit Chloralhydrat und H_2SO_4 wurde neben dem Ausgangsprodukt das gleiche 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethyläthanol vom Schmelzp. 208° erhalten.

2. 5-Methyl-3-oxy-2carboxyphenyltrichloräthanol (Formel XXIII).

Die Hauptmenge des 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanols krystallisierte — wie schon erwähnt — beim Eindampfen der vom 5-Methyl-7-oxytrichlormethylphthalid abfiltrierten schwefelsauren Lösung in langen Nadeln aus. Diese wurden heiß über Glaswolle abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich nach mehrtägigem Stehen noch eine geringe Menge eines in Wasser sehr leicht löslichen chlorfreien Nebenprodukts ab, welches sich als Sulfo-m-kresotinsäure erwies.

Das 5-Methyl-3-oxy-2-carboxytrichloräthanol schmilzt bei 208°. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton; schwer löslich in Chloroform, Wasser, unlöslich in Benzol und Benzin. Die alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid versetzt starke violette Färbung. Es löst sich in Soda und fällt durch Säuren wieder aus. Es krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

Digitized by Google

0,4620 g verloren bei 105° 0,0265 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9O_4Cl_3 + H_2O$	Gef.
H_2O	6,1	5,7

0,1895 g gaben 0,2681 AgCl.
0,1978 g „ 0,2922 CO_2 und 0,0599 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9O_4Cl_3$	Gef.
Cl	35,2	34,9
C	40,2	40,1
H	2,0	3,2

Die Ausbeute aus 10 g Kresotinsäure betrug:

5-Methyl-7-oxytrichlormethylphthalid . .	12,8 g
5-Methyl-3-oxy-2-carboxytrichloräthanol .	4 g
Nebenprodukt (Sulfokresotinsäure) . . .	0,5 g

3. 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure (Formel XXI) aus 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid (Formel XXII).

10 g 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid wurden mit 200 ccm 10 prozentiger Natronlauge 5 Stunden auf etwa 30° erwärmt und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Das Trichlormethylphthalid löste sich zunächst schwer. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich nach einiger Zeit dunkelviolett, während ein deutlicher Geruch nach Chloroform auftrat. Alsdann wurde bis zur beginnenden sauren Reaktion gegen Lackmus mit Salzsäure angesäuert, durch Ausschütteln mit Äther Verunreinigungen entfernt und mit Salzsäure bis zur stark mineralsauren Reaktion versetzt. Nach Abfiltrieren eines braunen Niederschlages, der neben noch chlorhaltigem Produkt 5-Methyl-3,7-dioxyphthalid (XXIV) enthielt, wurde das Filtrat bis zur Trockne eingedampft, mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildeten sich gelbliche Nadeln, die sich ebenso wie das Verseifungsprodukt des 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanols (s. u.) als 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure erwiesen. Die Säure schmolz bei 204° unter Zersetzung. Ausbeute: 4,2 g.

Digitized by Google

0,1859 g gaben 0,3621 CO_2 und 0,530 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$	Gef.
C	53,10	53,1
H	4,42	4,0

Die 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure ist löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol und Benzin. Ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv rotviolett. Aus ihrer konz. alkalischen Lösung fällt sie durch Säuren wieder aus. Auf 200° erhitzt, spaltet sie Kohlensäure und Wasser ab und geht unter teilweiser Zersetzung in das 5-Methyl-7-oxyphthalid (XXV) über. Durch Oxydation mit 3prozentiger Permanganatlösung wird sie zu γ-Coccinsäure, s. u., oxydiert.

4. 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure (Formel XXI) aus 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol (Formel XXIII).

10 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol wurden mit 400 ccm 5prozentiger Natronlauge 5 Stunden bei 50° digeriert, bis beim Ansäuern mit Salzsäure nur eine schwache Trübung erfolgte. Nach dem Erkalten wurde einmal mit Äther ausgeschüttelt, bis zur beginnenden sauren Reaktion gegen Lackmus mit Salzsäure versetzt, durch Ausschütteln mit Äther ölige Verunreinigungen entfernt und mit Salzsäure bis zur stark mineralsauren Reaktion angesäuert. Ein schwacher, noch chlorhaltiger Niederschlag wurde abfiltriert und zusammen mit den beim Abdestillieren des Äthers gewonnenen Rückständen erneut verseift. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, oder, da die Säure aus Wasser nur schwer in den Äther geht, bis zur Trockne eingedampft und dann mit Äther extrahiert. Die so gewonnene reine Säure krystallisierte aus Wasser in gelblichen Nadeln, die bei 204° unter Zersetzung schmolzen. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und erwies sich als identisch mit der aus dem 5-Methyl-

Digitized by Google

7-oxy-3-trichlormethylphthalid gewonnenen Säure. Die Ausbeute betrug 4,5 g.

0,1813 g gaben 0,5286 CO_2 und 0,0707 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$	Gef.
C	53,10	53,1
H	4,42	4,3

5. γ-Coccinsäure (Formel I).

5 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure wurden in 100 ccm 5 prozentiger Natronlauge gelöst und in der Kälte mit 160 ccm einer 3 prozentigen Permanganatlösung nach und nach versetzt.

Nach 5stündigem Stehen wurde das Oxydationsgemisch auf 50° erwärmt, und die alkalische Lösung von dem abgeschiedenen Manganoxyd abfiltriert. Dieses wurde zweimal mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt, mit Alkohol entfärbt und durch Einengen auf dem Wasserbad auf etwa 200 ccm konzentriert. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure fiel unter Entweichen von Kohlensäure ein gelblich weißes Krystallpulver aus, das aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen Blättchen auskrystallisierte und sich als γ-Coccinsäure erwies. Die Ausbeute betrug 4 g, statt 4,3 g der Theorie. Durch Trocknen der Säure bei 100° trat oberflächliche Anhydridbildung ein, die sich unter dem Mikroskop durch Trübung der Krystalle bemerkbar machte, so daß die Analyse (II) der bei 100° getrockneten Substanz etwas zu hohe Werte ergab.

I. 0,1893 g, im Vakuum getr., gaben 0,3840 CO_2 u. 0,0680 H_2O.
II. 0,1841 g bei 102° „ „ 0,3782 CO_2 „ 0,0640 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_5$	Gef. I	Gef. II
C	55,10	55,3	56,1
H	4,1	4,0	3,8

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt die Säure bei etwa 215° zu sintern, schmilzt bei 226—228° und spaltet bei weiterem Erhitzen Kohlensäure ab. Aus

Digitized by Google

der konz. alkoholischen Lösung der Säure fällt auf Zusatz von Natriumalkoholat das Natriumsalz der Säure aus.

Das Bariumsalz krystallisiert in feinen, weißen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser,

0,3141 g, bei 105° getrocknet, verloren 0.0348 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_5Ba + 2H_2O$	Gef.
H_2O	9,8	10,2

0,2147 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,1502 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_6O_5Ba$	Gef.
Ba	41,4	41,0

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, löslich in Chloroform und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Benzin.

Die alkoholische Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotviolette Färbung. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 210° spaltet sie Wasser ab und geht in das Anhydrid über, welches mit Resorcin verschmolzen die Fluoresceinreaktion gibt.

Von Derivaten der Säure wurden hergestellt: das Anhydrid (11), ein Monoäthylester (14), das Anhydrid der Acetylverbindung (13), die Acetylverbindung (12), der Methyläther (15).

6. 5-Methyl-3,7-dioxyphthalid (Formel XXIV).

10 g 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid wurden mit 200 ccm 15 prozentiger Natronlauge etwa 3 Stunden bei 80° erwärmt, bis das Reaktionsgemisch nicht mehr nach Chloroform roch. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbliche Krystalle ab, die, in wenig heißem Wasser gelöst, beim Abkühlen in gelblichen Nadeln auskrystallisierten und sich als Mononatriumsalz des 5-Methyl-3,7-dioxyphthalids erwiesen.

0,2313 g bei 105° getrocknet, gaben 0,0782 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_9H_7O_4Na$	Gef.
Na	11,4	11,—

Beim Ansäuern der Lösung schied sich ein brauner Neiderschlag ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren

Digitized by Google

aus Eisessig gelbliche mikroskopische Blättchen ergab, deren Analyse auf das 5-Methyl-3,7-dioxyphthalid hinweisen. Die Ausbeute betrug 2,1 g.

0,2003 g gaben 0,4380 CO_2 und 0,0788 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_4$	Gef.
C	60,5	59,7
H	4,4	4,5

Das Dioxyphthalid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzin und Benzol. Es schmilzt bei 276° unter Zersetzung. Mit Eisenchlorid gibt es in alkoholischer Lösung eine tief dunkelblaue Färbung.

7. 5-Methyl-7-oxyphthalid (Formel XXV) aus 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid (Formel XXII).

10 g 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid wurden mit 220 ccm konz. Natriumcarbonat am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Zur Vermeidung der Schaumbildung empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit einige Tropfen Alkohol zuzugeben. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert und das ausfallende Phthalid zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildeten sich kleine, gelbliche Blättchen, die bei 266° schmolzen. Die Ausbeute betrug 3 g. Aus dem Filtrat wurden durch Ausäthern 2 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure gewonnen.

0,3122 g Phthalid verloren bei 105° 0,0318 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_3 + H_2O$	Gef.
H_2O	10,0	10,2

0,1808 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,4380 CO_2 u. 0,0738 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_3$	Gef.
C	65,9	65,8
H	4,8	4,9

Das Phthalid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzol und Benzin. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung. Durch Permanganat wird es zu γ-Coccinsäure oxydiert.

Digitized by Google

8. 5-Methyl-7-oxyphthalid (Formel XXV) aus 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäue (Formel XXI).

10 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure wurden im Luftbad etwa $^1/_2$ Stunde auf 200° erwärmt, wobei Kohlensäure entwich. Es ist besonders darauf zu achten, daß die Temperatur nicht höher steigt, als zur Abspaltung der Kohlensäure unbedingt erforderlich ist. Man erhitzt daher die Substanz vorteilhaft in einem schwerschmelzbaren Rohr, das in einem Luftbad steht, und verbindet das offene Ende des Rohres durch einen Korken mit einem Glasrohr, so daß man die Kohlensäureentwicklung durch Eintauchen des Rohres in Barytwasser verfolgen kann. Es bildete sich eine dunkle Schmelze, die in Alkohol und Äther unlöslich war. Durch Lösen in Alkalien und Fällen mit Salzsäuren entstand ein brauner Niederschlag, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich gelbliche Blättchen ergab. Diese schmolzen bei 266° und zeigten die in 7. beschriebenen Eigenschaften des 5-Methyl-3-oxyphthalids.

0,1924 g bei 105° getrocknet, gaben 0,4662 CO_2 u. 0,0817 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_3$	Gef.
C	65,9	66,2
H	4,9	4,5

Die Ausbeute betrug 2,0 g. Für die Darstellung der γ-Coccinsäure war die Abspaltung der Kohlensäure überflüssig, da sich die 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure direkt zu γ-Coccinsäure oxydieren läßt.

9. γ-Coccinsäure (Formel I).

Abgekürzte Darstellungsweise durch Verseifung und direkte Oxydation des Verseifungsgemisches, vom 5-Methyl-7-oxytrichlormethylphthalid.

10 g 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid wurden mit 200 ccm 10prozentiger Natronlauge zunächst 3 Stunden auf dem Wasserbade bei 30° erwärmt und dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Durch

Digitized by Google

schwaches Ansäuern mit Salzsäure wurden noch chlorhaltige Verunreinigungen sowie etwa 1,1 g 5-Methyl-3,7-dioxyphthalid, das in Wasser schwer löslich und durch Permanganat schwer oxydierbar ist, entfernt. Nach erneutem Versetzen des Filtrats mit Natronlauge erfolgte die Oxydation der gebildeten und der in Lösung gebliebenen 5-Methyl-3-oxy-2-carboxymandelsäure durch 230 ccm einer 3prozentigen Permanganatlösung bei einer Temperatur von 20° C. Die Permanganatlösung wurde in Mengen von je 15 ccm langsam zugegeben. Ein geringer Überschuß an Permanganat wirkte nicht weiter oxydierend. Nach halbtägigem Stehen wurde auf 40° erwärmt, von dem ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Unter starker Kohlensäureentwicklung fiel *γ-Coccinsäure* als gelblichweißer Niederschlag aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (Schmelzp. 226—228°). Die Ausbeute aus 10 g 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid betrug 4 g γ-Coccinsäure.

10. γ-Coccinsäure (Formel I).

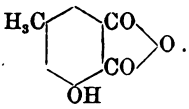
Abgekürzte Darstellungsweise durch Verseifung und direkte Oxydation des Verseifungsgemisches, vom 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol.

Die direkte Darstellung der γ-Coccinsäure aus dem 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol erfolgte analog dem unter 9. beschriebenen Verfahren. Da sich in diesem Falle, wenigstens bei vorsichtiger Verseifung, nur Spuren Dioxyphthalid bildeten, war die Abscheidung dieses schwer oxydablen Körpers nicht erforderlich. Nach Beendigung der Verseifung, die leicht aus dem Klarbleiben der Lösung beim Ansäuern zu erkennen war, konnte sofort die Oxydation in der beschriebenen Weise erfolgen. Für 10 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol wurden etwa 250 ccm 3 prozentiger Permanganatlösung zur Oxydation verbraucht. Die Aus-

Digitized by Google

beute betrug 5,5 g. Somit ergibt sich für das abgekürzte Darstellungsverfahren von γ-Coccinsäure aus m-Kresotinsäure folgende Ausbeute:

10 g m-Kesotinsäure lieferten 12,8 g 5-Methyl-7-oxytrichlormethylphthalid = 5,5 g γ-Coccinsäure und 4 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyäthanol = 2,2 g γ-Coccinsäure. Gesamtergebnis: 7,7 g γ-Coccinsäure, statt 13 g, gleich 60 Proz. der Theorie.

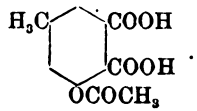
11. Anhydrid der γ-Coccinsäure, 

2 g γ-Coccinsäure wurden im Luftbad etwa $^1/_2$ Stunde vorsichtig auf 210 g erhitzt, bis sich an den kälteren Stellen des Gefäßes kein Wasser mehr niederschlug Die erhaltene gelbliche Masse wurde in wenig heißem Eisessig gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisierten kurze gelbliche Nadeln aus, die bei 209° schmolzen. Die Ausbeute betrug 1,3 g.

0,1872 g gaben 0,4143 CO_2 und 0,0560 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_4$	Gef.
C	60,7	60,3
H	3,3	3,5

Das Anhydrid ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig leicht, in Benzol und Benzin schwer löslich. Aus Chloroform krystallisiert es in langen Nadeln. Durch Kochen mit Wasser geht es in die freie Säure über. Mit Resorcin auf 200° erwärmt, schmilzt es zu einer roten Masse, die in Alkohol gelöst und mit Natronlauge versetzt, eine gelbe Lösung von stark grünlicher Fluorescenz ergibt.

12. Acetyl-γ-coccinsäure, 

2 g γ-Coccinsäure wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat

Digitized by Google

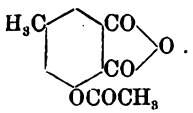
gekocht. Die zunächst klare Lösung färbte sich nach etwa einer halben Stunde braun. Das in eine flache Schale auf Eis gegossene Reaktionsprodukt erstarrte nach 2 Tagen zu einer hellgelben Masse. Diese wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es schieden sich kurze, gelbliche Prismen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 196° schmolzen. Die Ausbeute betrug 1,1 g.

0,1922 g gaben 0,3886 CO_2 und 0,0851 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_6$	Gef.
C	55,42	55,3
H	4,11	4,9

Die Acetyl-γ-coccinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Benzin und kaltem Wasser.

13. Anhydrid der Acetyl-γ-coccinsäure,



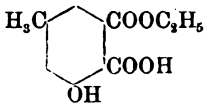
1 g γ-Coccinsäure wurde in 15 ccm Phosphoroxychlorid und 10 ccm Acetylchlorid gelöst und am Rückflußkühler 10 Minuten lang gekocht. Nach Abkühlung des Reaktionsproduktes und Verdunsten des Acetylchlorids schieden sich leicht rosa gefärbte Krystalle ab, die aus Eisessig umkrystallisiert lange Blättchen vom Schmelzp. 200° ergaben.

0,1553 g bei 105° getrocknet gaben 0,3352 CO_2 u. 0,0638 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_8O_6$	Gef.
C	60,00	59,1
H	3,64	4,6

Das Acetyl-γ-coccinsäureanhydrid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzol, Benzin und Chloroform.

Digitized by Google

14. γ-Coccinsäuremonoäthylester, 

In die Lösung von 2 g γ-Coccinsäure in 30 ccm absolutem Alkohol wurde 2 Stunden lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich rötlich. Nach eintägigem Stehen hatten sich weiße Krystalle abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol in langen, feinen Nadeln auskrystallisierten. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

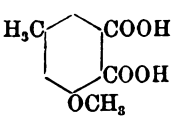
0,2610 g, luftgetrocknet, verloren im Vakuum 0,0104 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_5 + {}^1/_2 H_2O$	Gef.
H_2O	4,1	3,9

0,1921 g, im Vakuum getr., gaben 0,4142 CO_2 u. 0,0961 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$	Gef.
C	59,0	58,7
H	5,4	5,6

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, schwer löslich in Wasser, Chloroform, Benzin, Benzol. Er schmilzt bei 224° unter Zersetzung. Der Ester ist in Natriumcarbonat löslich und zeigt mit Eisenchlorid intensive violette Färbung, was auf Veresterung der dem Hydroxyl nicht benachbarten Carboxylgruppen hinweist.

15. γ-Coccinsäuremethyläther, 

3 g γ-Coccinsäure wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt. Nach Zugabe von 5,2 g Methyljodid wurde 8 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und 10 Minuten mit einem Überschuß von Natronlauge gekocht. Beim Ansäuern des Reaktionsproduktes und Eingießen in Wasser fiel ein weißer Niederschlag aus. Dieser wurde so lange aus Chloroform umkrystallisiert, bis seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Rotfärbung

Digitized by Google

mehr zeigte. Es bildeten sich gelbliche Nadeln, die bei 202° schmolzen. Meldrum[1]) gibt den Schmelzpunkt des Äthers bei 200° an. Die Ausbeute betrug 0,8 g.

0,2024 g gaben 0,4230 CO_2 und 0,0811 H_2O

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$	Gef.
C	57,62	57,00
H	4,76	4,55

Der Methyläther ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Benzin.

16. Einwirkung von Chloralhydrat auf 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid.

6 g 5-Methyl-7-oxy-3-methyltrichlormethylphthalid wurden in 30 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 4 g Chloralhydrat nach und nach unter Umschütteln zugegeben. Nach 8tägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen. Hierbei fielen 4,5 g Ausgangsprodukt aus, während 1,5 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol beim Eindampfen des Filtrats in langen Nadeln auskrystallisierten. Eine nochmalige Einwirkung von Chloralhydrat hatte demnach nicht stattgefunden, wohl aber eine teilweise Aufspaltung des Phthalids. Abänderung des Verfahren, durch Änderung der Konzentration der Schwefelsäure und Erhöhung der Temperatur führte zu keinem günstigeren Ergebnis.

17. Einwirkung von Chloralhydrat auf 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol.

6 g 5-Methyl-3-oxy-2-carboxyphenyltrichloräthanol wurden mit 4 g Chloralhydrat in der üblichen Weise kondensiert. Als Reaktionsprodukt wurden 2 g Ausgangsprodukt und 3,5 g 5-Methyl-7-oxy-3-trichlormethylphthalid gewonnen. Ein Teil des Äthanols hatte sich also zum Phthalid geschlossen. Abänderungen des Verfahrens führten zu keinem anderen Ergebnis.

[1]) Journ. chem. Soc. 99. 1912 (1911). Zentralbl. 1911, II, 1859.

Digitized by Google

18. Kondensation von γ-Coccinsäure und Chloralhydrat.

5 g γ-Coccinsäure und 5 g Chloralhydrat wurden gut verrieben und in 25 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 10 tägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und durch mehrfaches Dekantieren von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Der Niederschlag war zum größten Teil in kochendem Wasser löslich, woraus er in chlorfreien Nadeln vom Schmelzpunkt und den Eigenschaften der γ-Coccinsäure auskrystallisierte. Die Ausbeute an chlorhaltigem Produkt betrug nur 0,3 g = 8 Proz. der Theorie, so daß eine Weiterverarbeitung sich nicht lohnte. Abänderung des Verfahrens: Erhöhen der Temperatur auf 30° führte zu keinem günstigeren Ergebnis.

[Mitteilungen
aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

I. Über die spektrochemische Wirkung der Ringschließung.

Zweite Mitteilung:

Ungesättigte heterocyclische Verbindungen;

von *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 9. Mai 1920.)

In der ersten Mitteilung[1]) über die Wirkung des Ringschlusses auf das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen wurde gezeigt, daß die Bildung eines gesättigten Ringes im allgemeinen ohne optischen

[1]) Diese Annalen **415**, 98 (1918).

Digitized by Google

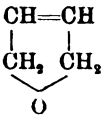
Einfluß ist, daß dagegen die Umwandlung einer ungesättigten offenen Kette in ein isocyclisches Gebilde mit der gleichen Zahl von Doppelbindungen regelmäßig eine Verminderung der spezifischen Refraktion und Dispersion zur Folge habe. Bei einfach ungesättigten cyclischen und acyclischen Verbindungen sind die Unterschiede gering; bei mehrfach ungesättigten Substanzen sind sie dagegen sehr beträchtlich und steigen mit der Zahl der Doppelbindungen. Abgeschwächt werden die Gegensätze durch Alkyle, die als Substituenten ungesättigter Systeme in offenen Ketten deprimierend, in geschlossenen dagegen exaltierend wirken.

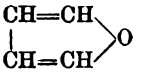
So bietet die Spektrochemie der isocyclischen ungesättigten Verbindungen das Bild einer großen Mannigfaltigkeit, die jedoch von einigen wenigen Grundgesetzen beherrscht wird und ein in sich wohlgeordnetes Ganzes darstellt. Die Beziehungen der ungesättigten heterocyclischen Substanzen zu den entsprechenden Körpern mit offener Kette sind verwickelter; es machen sich Einflüsse geltend, die ihrer Natur nach z. T. noch nicht voll erkannt sind und die unzweifelhaft vorhandenen gesetzmäßigen Zusammenhänge mitunter verdecken. Ich sehe daher von dem Versuch ab, hier die Spektrochemie der gesamten heterocyclischen Verbindungen zu behandeln, weil die Forschung auf diesem Gebiet noch zu viele Lücken aufweist, und beschränke mich darauf, die Verhältnisse, die bei *sauerstoffhaltigen* heterocyclischen Körpergruppen herrschen, an der Hand einiger Beispiele darzulegen.

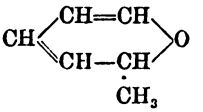
Monocyclische Verbindungen.

Substanzen mit einem sauerstoffhaltigen *einfach ungesättigten* Fünf- oder Sechsring liegen in den *Dihydroderivaten* der *Furane* und *Pyrane* vor, doch sind diese Körper bis jetzt kaum spektrochemisch untersucht. Es besteht auch wenig Veranlassung hierzu, da bei diesen Verbindungen Besonderheiten im optischen Verhalten nicht zu

Digitized by Google

erwarten sind und nur die Feststellung, daß diese Substanzen tatsächlich ganz oder annähernd optisch normal sind, von Interesse sein würde. Hierfür kann man sich aber fürs erste mit einer Beobachtung von Pariselle[1]) am *Dihydrofuran*  begnügen, nach der jene Voraussetzung bei diesem Körper zutrifft.[2])

Das *zweifach ungesättigte Furan*  stellt bekanntlich ein System dar, das durch kräftige Depressionen ausgezeichnet ist, die durch Substituenten abgeschwächt oder, wenn das eingetretene Radikal eine aktive Konjugation erzeugt, in Exaltationen verwandelt werden.[3])

Das spektrochemische Verhalten entsprechend gebauter Sechsringe war noch nicht bekannt. Durch das gefällige Entgegenkommen von Hrn. Windaus, der eine Probe frisch bereitetes *Methyl-α-pyran*[4])  zur Verfügung stellte, konnte diese Lücke ausgefüllt werden. Aus zwei Bestimmungsreihen ergaben sich im Mittel für die spezifischen Exaltationen des Körpers folgende Werte:

$$E\Sigma_\alpha = -0{,}08 \qquad E\Sigma_D = -0{,}10 \qquad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = \pm 0\,\%$$
$$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +2\,\%.$$

[1]) Ann. chim. phys. [8] 24, 373 (1911).

[2]) Pariselle gibt an: M_D ber. 19,72, gef. 19,80. Bei der Nachrechnung ergab sich: M_D ber. 19,65, gef. 19,54, woraus $E\Sigma_D = -0{,}16$ folgt. Danach würde das Dihydrofuran wie das Cyclopenten und Cyclohexen eine leichte Depression aufweisen. Es fragt sich jedoch, ob Pariselles Beobachtungen genügend genau sind, um diese Zahl als sicher erscheinen zu lassen, da er z. B. den Wert des Brechungsindex nur mit 2 Dezimalen angibt. Jedenfalls beweist aber seine Untersuchung, daß die starke Depression, die dem Furan eigen ist, in seinem Dihydroderivat verschwunden ist.

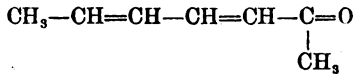
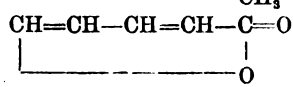
[3]) Vgl. diese Annalen 408, 257 ff. (1915).

[4]) Windaus und Tornich, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., 1917.

Digitized by Google

Wenn auch das untersuchte Präparat möglicherweise geringe Mengen eines Isomeren enthalten haben kann, so darf man doch mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die Verbindung tatsächlich optisch so gut wie normal ist. Das Verhältnis des Methyl-α-pyrans zum Furan ist somit ähnlich wie das des $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadiens zum Cyclopentadien, denn auch von diesen beiden Körpern zeigt das niedrigere Ringhomologe Depressionen, während das höhere ein normales Brechungsvermögen und eine schwach gesteigerte Dispersion besitzt. Vor allem aber ist zu beachten, daß auch im Molekül des Pyrans der Ringschluß seine typische Wirkung äußert, indem das konjugierte System, das in der offenen Kette stark exaltierend wirkt, optisch neutralisiert und damit indifferent wird.

Ersetzt man im α-Pyran das Methylen durch eine Carbonylgruppe, so kommt man zum *α-Pyron* oder *Cumalin*, das eine einmal gestörte gehäufte Konjugation enthält und daher seinem Bau nach mit dem *Sorbinsäuremethylketon* verglichen werden kann, in dessen Molekül das gleiche System enthalten ist. Wie sich diese beiden Körper spektrochemisch verhalten, lehrt die folgende Zusammenstellung.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 3,09	+ 3,34	+ 142 %	— [1]
	+ 0,97	+ 1,05	+ 71 %	+ 84 % [2]

Die hohen Exaltationen des Sorbinsäuremethylketons sind zwar durch den Ringschluß nicht vernichtet, da eine vollkommene Neutralisation der drei Doppelbindungen des Cumalins wegen der semicyclischen Lage der Carbonyldoppelbindung nicht möglich ist, aber sie sind doch

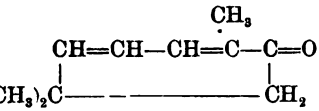
[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 73 (1911).

[2]) Mittel aus zwei Bestimmungsreihen.

Digitized by Google

durch den Ringschluß sehr stark herabgedrückt; es hat also, wie üblich, eine partielle Neutralisation stattgefunden.

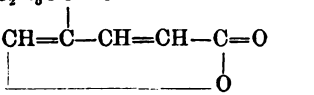
Ein Gegenstück zum Cumalin bildet unter den isocyclischen Verbindungen das bereits früher besprochene *Eucarvon*, dessen spezifische Exaltationen hier nochmals angeführt sein mögen.



$+1{,}25$ $+1{,}35$ $+74\,\%$ $+84\,\%$

Man sieht, daß sie denen des Cumalins recht ähnlich sind.

Im Anschluß an das Cumalin wurde auch der *Äthylester* der *Cumalinsäure* optisch untersucht. Seine spezifischen Exaltationen



$+1{,}14$ $+1{,}18$ $+64\,\%$ $+72\,\%$

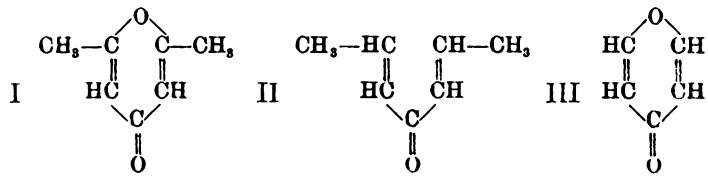
weichen wenig von denen der Stammsubstanz ab, denn der Eintritt des Carboxäthyls stört zwar einerseits das konjugierte System, vermindert aber andererseits die optische Neutralisation und schafft zudem eine neue Konjugation. In solchen Fällen pflegt die spektrochemische Wirkung gering zu sein, hängt aber im einzelnen von den besonderen Verhältnissen ab. Von Bedeutung ist lediglich, daß auch der Cumalinsäureester wesentlich niedrigere Exaltationen besitzt, als ein ähnlich gebauter acyclischer Körper aufweisen würde.

Nach diesen Beispielen hat es den Anschein, daß bei den zweifach ungesättigten monocyclischen Substanzen mit einem Sauerstoff als Ringglied im allgemeinen ähnliche spektrochemische Verhältnisse herrschen wie bei den ausführlicher untersuchten entsprechenden isocyclischen Verbindungen, d. h. daß der Ringschluß die optische Wirkung der Konjugationen ganz oder zum Teil aufhebt.

Ob diese Regel ausnahmslos gilt, läßt sich nicht sagen. So hat z. B. das 2,6-*Dimethyl-γ-pyron* (I) nach

Digitized by Google

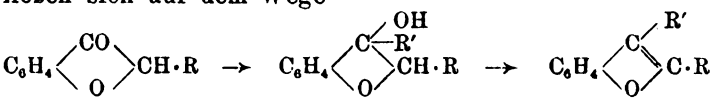
Beobachtungen von Homfray[1]) ungefähr ebenso hohe Exaltationen des Brechungsvermögens wie das *Phoron*[2]) (II); aber der Körper wurde nicht in homogenem Zu-



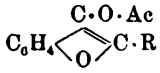
stand, sondern in Lösung untersucht, und das *γ-Pyron* (III) selber, dessen Konstanten Brühl[3]) im Schmelzfluß bestimmt hat, weist viel geringere Überschüsse auf. Zudem bezweifelt Homfray die Richtigkeit der für das Dimethylpyron gewöhnlich angenommenen Strukturformel. Diese Verhältnisse bedürfen also noch weiterer Klärung.

Bicyclische Verbindungen.

Von den hierher gehörenden Substanzen sind am eingehendsten die *Cumaronderivate* erforscht. Über das spektrochemische Verhalten der Stammsubstanz und ihrer *α-Derivate* ist bereits früher[4]) berichtet worden. Inzwischen konnten auch *β-* und *α,β-Substitutionsprodukte* untersucht werden. Präparate der ersteren wurden von den Herren Claisen und Stoermer zur Verfügung gestellt, wofür ich besten Dank sage. *α,β*-Dialkylcumarone ließen sich auf dem Wege



gewinnen; acylierte Verbindungen vom Schema



[1]) Trans. chem. soc. 87, 1447 (1905).

[2]) Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 76 ff. (1911).

[3]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2450 (1891).

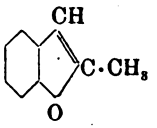
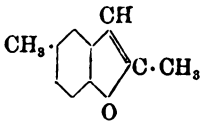
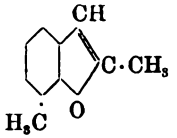
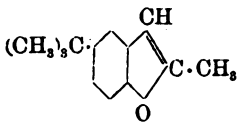
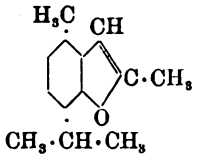
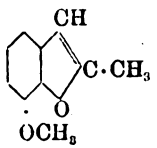
[4]) Diese Annalen 408, 260 ff. (1915).

Digitized by Google

entstanden bei der Digestion von 1-Alkylcumaranonen mit Acetylchlorid.

Einen Überblick über die untersuchten Verbindungen[1]) und deren wichtigste Konstanten gibt die nachstehende Tabelle.

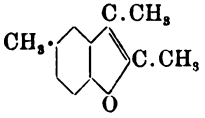
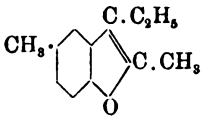
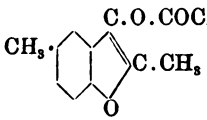
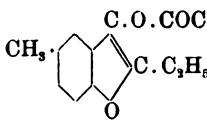
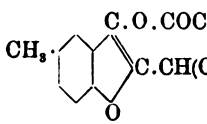
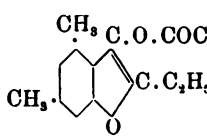
Tabelle I. *Cumarone.*

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_o$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,054	1,5595	+0,92	+0,99	+ 41 %	+ 44 %
2		1,031	1,5534	+1,04	+1,09	+ 42 %	+ 47 %
3		1,036	1,5546	+0,88	+0,97	+ 41 %	+ 44 %
4		0,988	1,5355	+0,82	+0,87	+ 38 %	+ 41 %
5		0,994	1,5401	+0,86	+0,91	+ 43 %	+ 46 %
6		1,119	1,5636	+0,91	+0,99	+ 43 %	+ 46 %

[1]) Fortgelassen ist ein gebromtes Cumaranon, da das Brom die spektrochemischen Konstanten etwas herabdrückt, der Körper daher mit den anderen nicht ganz vergleichbar ist. Im experimentellen Teil sind die Daten angeführt.

Digitized by Google

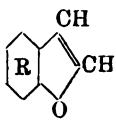
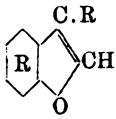
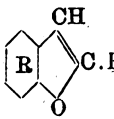
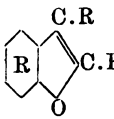
Tabelle I. *Cumarone* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
7		1,021	1,5506	+0,90	+0,97	+ 46 %	+ 50 %
8		1,003	1,5433	+0,91	+0,95	+ 43 %	+ 47 %
9		1,132	1,5389	+0,85	+0,88	+ 43 %	+ 46 %
10		1,107	1,5343	+0,89	+0,93	+ 45 %	+ 51 %
11		1,081	1,5281	+0,92	+0,95	+ 45 %	+ 48 %
12		1,078	1,5306	+1,13	+1,18	+ 45 %	+ 50 %

Bildet man die Mittelwerte aus den spezifischen Exaltationen dieser und der früheren Tabelle, so erhält man für die verschiedenen Gruppen der Cumarone nebenstehende Zahlenreihen.

Die nachstehenden Zahlen geben die tatsächlichen Verhältnisse nicht ganz genau wieder, da von den einzelnen Gruppen nicht immer entsprechende Glieder untersucht worden sind, und das Vorhandensein oder Fehlen eines Substituenten im Benzolkern, ebenso auch seine Stellung, einen zwar geringen, aber doch merklichen Einfluß auf die Höhe der Exaltationen ausübt. So sind z. B.

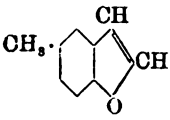
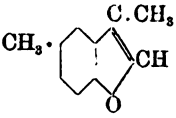
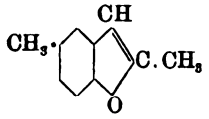
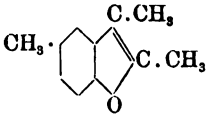
Digitized by Google

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,63	+ 0,67	+ 33 %	+ 37 %
	+ 0,68	+ 0,73	+ 38 %	+ 41 %
	+ 0,91	+ 0,97	+ 41 %	+ 45 %
	+ 0,93	+ 0,98	+ 45 %	+ 49 %

die Werte für die α,β-Derivate ein wenig zu hoch ausgefallen, da zufällig lauter Verbindungen geprüft wurden, die im Benzolkern in *para*-Stellung zum Ringsauerstoff ein Methyl enthalten, das die Exaltationen etwas steigert. Das richtige Verhältnis spiegelt sich in den spezifischen Exaltationen der auf S. 142 zusammengestellten vier Substanzen wieder, die genau miteinander vergleichbar sind.

Aus beiden Zusammenstellungen geht hervor, daß Substitution in β-Stellung die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen unverändert läßt, während ein α-ständiger Substituent sie deutlich erhöht. Erstere Tatsache ist bereits früher als bemerkenswert hervorgehoben und damit erklärt worden, daß das in die β-Stellung tretende Radikal einmal die vorhandene aktuelle Konjugation stört, was eine Verminderung der Exaltationen zur Folge haben muß, andererseits aber auch den im Furanring herrschenden Zustand partieller optischer Neutralisation beeinflußt, und diese entgegengesetzte Wirkung ihrer Stärke nach zufällig der ersten ungefähr gleich ist und sie daher aufhebt. Der α-Substituent stört

Digitized by Google

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,70	+ 0,75	+ 34 %	+ 38 %
	+ 0,71	+ 0,77	+ 36 %	+ 39 %
	+ 1,04	+ 1,09	+ 42 %	+ 47 %
	+ 0,90	+ 0,97	+ 46 %	+ 50 %

die aktuelle Konjugation dagegen entweder gar nicht oder nur wenig, bei ihm kommt daher die zweite Wirkung zur Geltung, und die Exaltationen werden gesteigert.

Die gleiche Erscheinung, wenn auch weniger ausgeprägt, beobachtet man bei den *Naphthalinderivaten.* Die Analogie der Bauart beider Körpergruppen kommt mithin nicht nur in manchen chemischen Ähnlichkeiten, sondern auch in der Verwandtschaft ihres optischen Charakters zum Ausdruck.

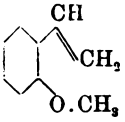
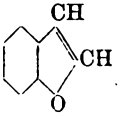
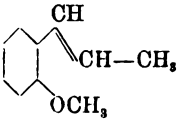
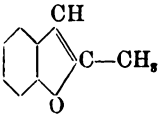
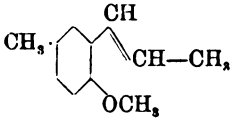
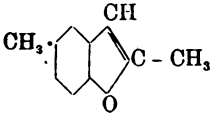
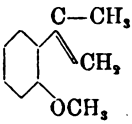
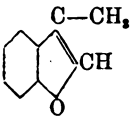
Will man die *spektrochemische Wirkung der Bildung des Furanringes* bei den Cumaronen prüfen, so muß man sie mit den *Äthern* entsprechend gebauter *o-Oxystyrole* vergleichen. In der folgenden Tabelle sind daher die spezifischen Exaltationen einiger Paare von Cumaronen und Oxystyroläthern zusammengestellt. Die Daten über die Styrolderivate sind einer früheren[1]), zu diesem Zweck unternommenen Arbeit entnommen. Angaben über Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex, deren Vergleichung sonst beim Übergang einer offenen Kette in einen Ring

[1]) Diese Annalen **413**, 218 (1916).

Digitized by Google

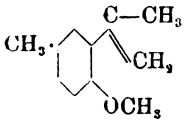
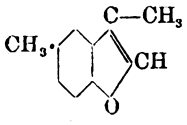
Interesse bietet, sind in diesem Fall fortgelassen, da es sich hier nicht um isomere Verbindungen, sondern um Körper von ziemlich verschiedenem Molekulargewicht handelt.

Tabelle II. *Äther von o-Oxystyrolen und Cumarone.*

Formel	$E\,\Sigma_a$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
	+ 1,12	+ 1,21	+ 57 %	+ 64 %
	+ 0,55	+ 0,59	+ 31 %	+ 35 %
	+ 1,33	+ 1,42	+ 58 %	+ 66 %
	+ 0,92	+ 0,99	+ 41 %	+ 44 %
	+ 1,32	+ 1,41	+ 62 %	+ 71 %
	+ 1,04	+ 1,09	+ 42 %	+ 47 %
	+ 0,49	+ 0,51	+ 28 %	+ 31 %
	+ 0,68	+ 0,72	+ 33 %	+ 36 %

Digitized by Google

Tabelle II. *Äther von o-Oxystyrolen und Cumarone.* (Fortsetzung.)

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,78	+ 0,82	+ 32 %	+ 36 %
	+ 0,71	+ 0,77	+ 36 %	+ 39 %

Bei den ersten drei Paaren erkennt man wieder die typische Wirkung des Ringschlusses, denn die Überschüsse sowohl des Brechungs-, wie des Zerstreuungsvermögens gehen mit ihm zurück, wenn auch in quantitativer Beziehung Verschiedenheiten bei den einzelnen Paaren bestehen.

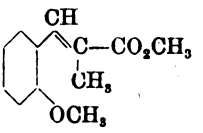
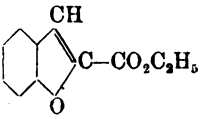
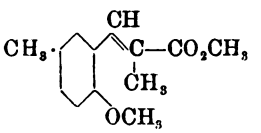
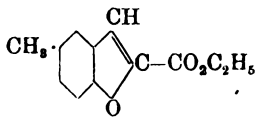
Bei dem vierten Paar weist im Gegensatz dazu die bicyclische Verbindung die höheren Exaltationen auf, und beim letzten sind die Werte annähernd gleich. Dies bildet jedoch keinen Widerspruch zu dem oft erwähnten Grundgesetz, sondern ist nur eine Folge der verschiedenen Wirkung, die der Substituent in der offenen Kette und im Ring ausübt. In den Styroläthern wirkt er lediglich als störender Substituent und drückt als solcher die Exaltationen kräftig herab; in den Cumaronen übt er dagegen in β-Stellung die oben besprochene doppelte Wirkung aus, und daher können sich die Verhältnisse umkehren oder ausgleichen.

Ganz ähnliches ist früher für das analog gebaute Inden und seine Alkylderivate festgestellt worden[1]); das spektrochemische Verhalten dieser iso- und heterocyclischen Verbindungen gehorcht also denselben Regeln.

Einiges Interesse bietet noch ein Vergleich der *α-Cumarilsäureester* mit den *α-Alkyl-o-methoxyzimtsäureestern.*

[1]) Diese Annalen **415**, 115ff. (1918).

Digitized by Google

Formel	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1,52	+ 1,64	+ 98%	—
	+ 1,47	+ 1,58	+ 81%	+ 91%
	+ 1,57	+ 1,69	+ 97%	—
	+ 1,67	+ 1,80	+ 87%	+ 96%

Durch den Eintritt des Carboxäthyls, das mit der Doppelbindung des Furanringes eine aktuelle Konjugation bildet, wird die partielle optische Neutralisation, die in diesem Ring herrschte, aufgehoben. Damit hört der besondere spektrochemische Charakter dieses Ringgebildes auf, und dementsprechend sind die Exaltationen der mono- und der bicyclischen Ester nicht wesentlich voneinander verschieden. Der Ringschluß ändert also nur dann das spektrochemische Verhalten einer Verbindung, wenn durch ihn eine mehr oder weniger weitgehende optische Neutralisation der Valenzen ermöglicht wird.

Bemerkt sei, daß auch hier eine Analogie mit den Naphthalinderivaten besteht, denn beim *β-Naphthoesäureäthylester*, der seinem Bau nach gleichfalls mit einem *α*-Alkylzimtsäureester verglichen werden kann, wurden die spezifischen Exaltationen

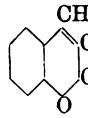
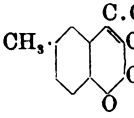
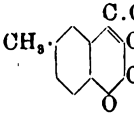
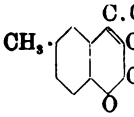
+ 1,83 + 1,94 + 76% + 80%

gefunden, die in der Größenordnung nicht allzusehr von denen der besprochenen Verbindungen abweichen.

Digitized by Google

Von bicyclischen Verbindungen mit einem sauerstoffhaltigen *Sechsring*, die im allgemeinen schwerer zugänglich sind, wurden bisher nur einige Vertreter der *α-Chromene* spektrochemisch untersucht. Ihre Konstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III: *α-Chromene.*

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma$
1		1,014	1,5512	+ 1,15	+ 1,24	+ 54 %	+ 59 %
2		1,042	1,5626	+ 0,86	+ 0,93	+ 47 %	+ 53 %
3		1,012	1,5513	+ 1,02	+ 1,07	+ 48 %	+ 54 %
4		1,029	1,5575	+ 0,78	+ 0,83	+ 47 %	—

Während bei den Cumaronen ein Substituent, der in die aktuelle Konjugation eingetreten ist, nahezu wirkungslos ist, übt er hier seinen normalen Einfluß aus, indem er die Exaltationen herabsetzt. Allerdings gilt dies im wesentlichen nur für das Brechungsvermögen, denn das Zerstreuungsvermögen der Chromene mit gestörter Konjugation bleibt in seiner Steigerung nur wenig hinter dem der ersten Substanz zurück. Auch die Exaltation im Brechungsvermögen des 2,4,6-Trimethylchromens (Nr. 3) erscheint reichlich hoch.

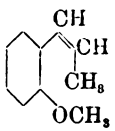
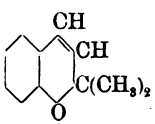
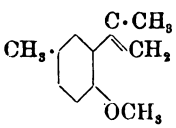
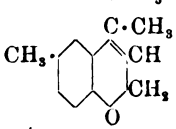
Im ganzen machen die Zahlen den Eindruck, daß in dem sauerstoffhaltigen Ring ein geringes Maß von optischer Neutralisation vorhanden ist. Allerdings darf

Digitized by Google

nicht vergessen werden, daß diese α-Chromene leicht veränderliche Körper sind, und es daher nicht ausgeschlossen ist, daß nicht alle untersuchten Präparate den gleichen Grad von Reinheit besessen haben.

Als analog gebaute Benzolderivate mit ungesättigter offener Seitenkette kommen wiederum die *Äther* von *o-Oxystyrolen* in Betracht.

Tabelle IV. *Äther von o-Oxystyrolen und α-Chromene.*

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1,33	+ 1,42	+ 58 %	+ 66 %
	+ 1,15	+ 1,24	+ 54 %	+ 53 %
	+ 0,78	+ 0,82	+ 32 %	+ 36 %
	+ 0,86	+ 0,93	+ 47 %	+ 53 %

Man sieht, daß bei diesen Verbindungen der Ringschluß auf das Brechungsvermögen kaum einen Einfluß ausübt, denn die kleine Senkung der Exaltationen im 2,2-Dimethylchromen wird auf Rechnung der *gem.*-Dimethylgruppe zu setzen sein. Daraus ist zu schließen, daß der Ringschluß zum Chromen den olefinischen Charakter der Seitenkette im wesentlichen unverändert läßt, eine Neutralisation der Valenzen im sauerstoffhaltigen Ring also nur in untergeordnetem Betrage stattfindet. Daß die Überschüsse der Dispersion im zweiten Beispiel bei der Bildung des zweiten Ringes beträchtlich steigen,

Digitized by Google

ist auffallend; man braucht hierin jedoch keine ungewöhnliche Wirkung der Ringschließung zu erblicken, sondern umgekehrt eine Anomalie des Styrolderivates, denn es ist früher dargelegt worden, daß das spektrochemische Verhalten der o-Oxystyrole und ihrer Äther zum Teil den üblichen Regeln widerspricht.

Ergebnis.

Die im Vorstehenden besprochenen Tatsachen lehren, daß in spektrochemischer Hinsicht ein *grundsätzlicher Unterschied zwischen ungesättigten iso- und heterocyclischen Verbindungen ebensowenig besteht, wie zwischen den entsprechenden gesättigten Substanzen.* Auch die Entstehung eines *heterocyclischen Gebildes* aus ungesättigten offenen Ketten führt in der Regel zu einer *Schwächung der Exaltationen* und zwar, ganz wie bei gesättigten Substanzen, um so mehr, je ungesättigter die Kette war. Auch daß Alkyle und andere Substituenten dem Einfluß der Ringbildung entgegenwirken, gilt für die hier behandelten Körper ebenso, wie für isocyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.

Die deprimierende Wirkung des Ringschlusses tritt aber nur dann ein, wenn in dem entstandenen geschlossenen System irgendeine Art von Neutralisation der Valenzen stattfinden kann. Das Furan steht in dieser Beziehung an der Spitze, das Cumaron in der Mitte, das Chromen am Ende, denn in seinem halb ungesättigten, halb gesättigten sauerstoffhaltigen Ring fehlen die Bedingungen für einen Ausgleich der nicht voll beanspruchten Affinitäten, und es verhält sich daher chemisch und optisch nicht wesentlich anders wie ein Benzolderivat mit olefinischer Seitenkette. Ebenso hört der Unterschied zwischen cyclischem und acyclischem Gebilde auf, wenn die ursprünglisch vorhandene partielle optische Neutralisation durch Schaffung einer aktuellen Konjugation mit der Doppelbindung eines Substituenten aufgehoben wird, wie das Beispiel der Cumarilsäureester zeigt. Man be-

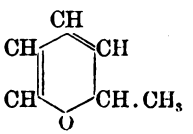
Digitized by Google

greift, daß aus den dargelegten Gründen das Bild vom spektrochemischen Verhalten der verschiedenen ungesättigten sauerstoffhaltigen Ringgebilde weniger klar und einheitlich erscheint als das der isocyclischen Substanzen, aber im Grunde ist die Wirkung des Ringschlusses doch auf beiden Gebieten dieselbe.

Experimenteller Teil.

Die Verbindungen, die zu dieser Untersuchung dienten, waren fast alle bekannt; nur das *1, 2, 4-Trimethylcumaron* und das *1, 4-Dimethyl-2-äthylcumaron* wurden zum erstenmal dargestellt. Meinem früheren Assistenten, Herrn Dr. P. Pohl, der diese Aufgabe ausführte, danke ich bestens dafür. Auch die spektrochemischen Daten einer Reihe von Substanzen sind bereits veröffentlicht worden; den Rest lasse ich hier folgen.

Monocyclische Verbindungen.

Methyl-α-pyran  , 96,06.

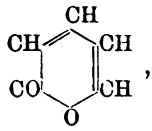
Das von Herrn Windaus übersandte Präparat wurde einmal in dem Zustand, in dem es war, untersucht (Ia) und darauf noch einmal nach erneuter Destillation (Ib).

Ia. $d_4^{17,7} = 0{,}9206$. — $d_4^{20} = 0{,}919$. — $n_\alpha = 1{,}45182$, $n_D = 1{,}45492$, $n_\beta = 1{,}46344$, $n_\gamma = 1{,}47075$ bei 17,7°. — $n_D^{20} = 1{,}4539$.

Ib. Siedep. = 106—111°. — $d_4^{17,85} = 0{,}9188$; daraus $d_4^{17,7} = 0{,}9187$. — $d_4^{20} = 0{,}917$. — $n_\alpha = 1{,}45108$, $n_D = 1{,}45421$, $n_\beta = 1{,}46265$, $n_\gamma = 1{,}46977$ bei 17,7°. — $n_D^{20} = 1{,}4532$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_8O	28,23	28,42	0,62	0,99
Gef. Ia	28,14	28,31	0,62	1,01
Gef. Ib	28,16	28,33	0,62	1,00
EM (Mittel)	− 0,08	− 0,10	± 0,00	+ 0,02
EΣ „	− 0,08	− 0,10	± 0 %	+ 2 %

Digitized by Google

Cumalin,  , 96,03 .

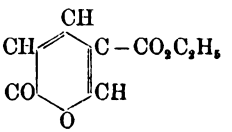
Das Cumalin wurde von Frl. A. Wennerberg aus Cumalinsäure genau nach der Pechmannschen Vorschrift[1]) dargestellt. Die Ausbeute war leider, wie auch v. Pechmann angibt, gering. Unter gewöhnlichem Druck siedete das Präparat bei 206—207°, was der Angabe v. Pechmanns: Siedep.$_{717}$ = 206—209° ungefähr entspricht. Dagegen fanden wir den Siedepunkt unter vermindertem Druck etwas niedriger als jener Autor, denn wir beobachteten Siedep.$_{21}$ = 103—105°, statt Siedep.$_{30}$ = 120°.

Die Substanz wurde zunächst nach der Vakuumdestillation (1a) und ein zweites Mal nach der Destillation unter gewöhnlichem Druck untersucht (1b).

1a. $d_4^{19,45} = 1{,}1984$. — $d_4^{20} = 1{,}198$; v. Pechmann: 1,200. — $n_\alpha = 1{,}52377$, $n_D = 1{,}53005$, $n_\beta = 1{,}54859$, $n_\gamma = 1{,}56674$ bei 19,45°. — $n_D^{20} = 1{,}5298$.

1b. $d_4^{22,0} = 1{,}1880$. — $d_4^{20} = 1{,}190$. — $n_\alpha = 1{,}52143$, $n_D = 1{,}52765$, $n_\beta = 1{,}54588$, $n_\gamma = 1{,}56377$ bei 22,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5286$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_4O{\cdot}O''F_2$	23,64	23,81	0,56	0,90
Gef. 1a	24,51	24,75	0,96	1,66
Gef. 1b	24,63	24,88	0,96	1,65
EM (Mittel)	+0,93	+1,01	+0,40	+0,76
EΣ „	+0,97	+1,05	+71%	+84%

Cumalinsäureäthylester,  , 168,06.

Auch diese Verbindung wurde nach den Angaben v. Pechmanns[2]) dargestellt. Das Präparat schmolz bei 33—34°, statt 36°; unter 34 mm Druck siedete es bei 169°.

[1]) Diese Annalen **264**, 305 (1891).

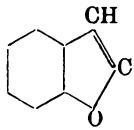
[2]) A. a. O. S. 272, 281.

Digitized by Google

$d_4^{39,1} = 1{,}2095$; daraus $d_4^{39,2} = 1{,}2094$. — $d_4^{20} = 1{,}220$. — $n_\alpha = 1{,}50176$, $n_D = 1{,}50655$, $n_\beta = 1{,}52081$, $n_\gamma = 1{,}53396$ bei 39,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5152$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_8H_8O_2O''_2\Gamma'_2$	39,07	39,32	0,80	1,28
	Gef.	40,98	41,31	1,31	2,20
	EM	+ 1,91	+ 1,99	+ 0,51	+ 0,92
	EΣ	+ 1,14	+ 1,18	+ 64 %	+ 72 %

Cumarone.

1-Methylcumaron, 

132,06.

Von den beiden untersuchten Präparaten war das eine, von Hrn. Stoermer zur Verfügung gestellte, aus α-Phenoxypropiondiäthylacetat gewonnen worden[1]) (I), das andere, von Hrn. Claisen übersandte, war neben anderen Produkten bei der Umlagerung des Phenolallyläthers entstanden[2]) (II).

I. Siedep. = 197,3—197,8°. — $d_4^{14,4} = 1{,}0588$. — $d_4^{20} = 1{,}054$. — $n_\alpha = 1{,}55479$, $n_D = 1{,}56145$, $n_\beta = 1{,}57783$, $n_\gamma = 1{,}59297$ bei 14,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5589$.

II. Siedep.$_{759}$ = 197,7—198°; Siedep.$_{12}$ = 78°. — $d_4^{15,45} = 1{,}0586$; daraus $d_4^{15,3} = 1{,}0587$. — $d_4^{20} = 1{,}054$. — $n_\alpha = 1{,}55593$, $n_D = 1{,}56217$, $n_\beta = 1{,}57914$, $n_\gamma = 1{,}59428$ bei 15,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5601$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für	$C_9H_8O\Gamma'_4$	38,84	39,14	0,97	1,56
Gef.	I	40,02	40,42	1,36	2,24
	II	40,09	40,46	1,37	2,25
EM (Mittel)		+ 1,22	+ 1,30	+ 0,40	+ 0,69
EΣ	„	+ 0,92	+ 0,99	+ 41 %	+ 44 %

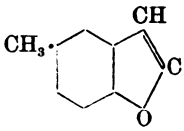
Die sechs folgenden Präparate stammen sämtlich von Hrn. Claisen, von dem auch größtenteils die Siedepunktsangaben herrühren.

---

[1]) Diese Annalen **312**, 272 (1900).

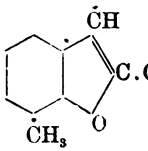
[2]) Claisen und Eisleb, diese Annalen **401**, 26 (1913).

Digitized by Google

1,4-Dimethylcumaron,  146,08.

Siedep.$_{760}$ = 220,2—220,4°; Siedep.$_{13,5}$ = 96,8°. — $d_4^{15,5}$ = 1,0346. — d_4^{20} = 1,031. — n_α = 1,54964, n_D = 1,55537, n_β = 1,57176, n_γ = 1,58632 bei 15,5°. — n_D^{20} = 1,5534.

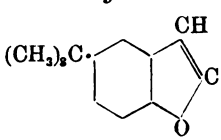
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O$	43,44	43,75	1,04	1,67
Gef.	44,96	45,34	1,48	2,45
EM	+1,52	+1,59	+0,44	+0,78
EΣ	+1,04	+1,09	+42%	+47%

1,6-Dimethylcumaron,  146,08.

Siedep.$_{749}$ = 215,2—215,6°. — $d_4^{14,5}$ = 1,0413; daraus $d_4^{14,4}$ = 1,0414. — d_4^{20} = 1,036. — n_α = 1,55061, n_D = 1,55708, n_β = 1,57261, n_γ = 1,58700 bei 14,4°. — n_D^{20} = 1,5546.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O$	43,44	43,75	1,04	1,67
Gef.	44,73	45,16	1,47	2,41
EM	+ 1,29	+ 1,41	+ 0,43	+ 0,74
EΣ	+ 0,88	+ 0,97	+ 41 %	+ 44 %

1-Methyl-4-tert.-butylcumaron,

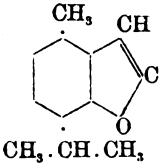
 188,13.

Siedep.$_{18}$ = 128—129°. — $d_4^{14,0}$ = 0,9937; daraus $d_4^{13,85}$ = 0,9938. — d_4^{20} = 0,988. — n_α = 1,53326, n_D = 1,53831, n_β = 1,55213, n_γ = 1,56460 bei 13,85°. — n_D^{20} = 1,5355.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O$	57,23	57,61	1,25	2,02
Gef.	58,78	59,24	1,72	2,85
EM	+ 1,55	+ 1,63	+ 0,47	+ 0,83
EΣ	+ 0,82	+ 0,87	+ 38 %	+ 41 %

Digitized by Google

1,3-Dimethyl-6-isopropylcumaron,

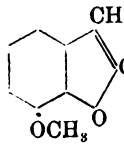


188,13.

Siedep.$_{11,5}$ = 127°. — $d_4^{14,15}$ = 0,9993. — d_4^{20} = 0,994. — n_α = 1,53749, n_D = 1,54273, n_β = 1,55724, n_γ = 1,57032 bei 14,15°. — n_D^{20} = 1,5401.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{16}O$	57,23	57,61	1,25	2,02
Gef.	58,84	59,32	1,79	2,95
EM	+ 1,61	+ 1,71	+ 0,54	+ 0,93
EΣ	+ 0,86	+ 0,91	+ 43 %	+ 46 %

1-Methyl-6-methoxycumaron,

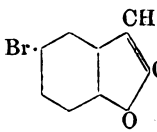


162,08.

Siedep.$_{752}$ = 252,0—252,2°; Siedep.$_{17}$ = 131,5°. — $d_4^{14,1}$ = 1,1254; daraus $d_4^{14,25}$ = 1,1252. — d_4^{20} = 1,119. — n_α = 1,55977, n_D = 1,56616, n_β = 1,58186, n_γ = 1,59638 bei 14,25°. — n_D^{20} = 1,5636.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	45,08	45,40	1,05	1,69
Gef.	46,56	47,00	1,50	2,48
EM	+ 1,48	+ 1,60	+ 0,45	+ 0,79
EΣ	+ 0,91	+ 0,99	+ 43 %	+ 47 %

1-Methyl-4-bromcumaron,

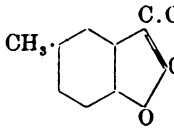


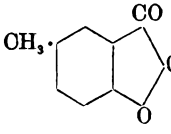
210,97.

Siedep.$_{752}$ = 259—260,5°. — Schmelzp.: 20°. — $d_4^{14,1}$ = 1,4780; daraus $d_4^{14,8}$ = 1,4771. — n_α = 1,58473, n_D = 1,59149, n_β = 1,60979, n_γ = 1,62638 bei 34,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_7OBr	46,43	46,78	1,15	1,85
Gef.	47,85	48,30	1,66	2,73
EM	+ 1,42	+ 1,52	+ 0,51	+ 0,88
EΣ	+ 0,67	+ 0,72	+ 44 %	+ 48 %

Digitized by Google

1,2,4-Trimethylcumaron,  160,10.

Zu der ätherischen Lösung von 2 Molgew. Magnesiumjodmethyl ließ man 1 Molgew. 1,4-Dimethylcumaranon,  gleichfalls in Äther gelöst, tropfen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand, der bei den einzelnen Versuchen entweder eine zähe, oder eine feste, farblose Masse bildete, 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und darauf mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das entstandene Produkt wurde zur Entfernung von etwa unverändertem Ausgangsmaterial in ätherischer Lösung ungefähr 10 mal mit 1prozentiger Natronlauge durchgeschüttelt, bis die Lauge sich nicht mehr gelb färbte. Der ursprünglich rot gefärbte ätherische Auszug nahm dabei eine gelbe Farbe an. Man trocknete über Natriumsulfat, destillierte den Äther ab und rektifizierte das Produkt im Vakuum. Der Vorlauf war stark rot gefärbt, die Hauptfraktion fast farblos. Bei der zweiten Destillation war die Menge des roten Vorlaufs nur noch gering; der Hauptanteil ging unter 10 mm bei 109,5—111° als völlig farbloses, stark lichtbrechendes Öl über. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 5 g aus 10 g Dimethylcumaranon.

41,44 mg gaben 125,4 mg CO_2 und 29,5 mg H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O$	Gef.
C	82,6	82,5
H	7,6	8,0

Die Verbindung besitzt einen angenehmen, süßlichen Geruch und ist recht beständig. Denn die physikalischen Konstanten eines Präparates, das $^3/_4$ Jahre aufbewahrt worden war (Ib), erwiesen sich bei erneuter Untersuchung

Digitized by Google

als unverändert, wie die folgenden Beobachtungsreihen zeigen.

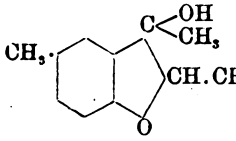
Ia. $d_4^{4,0} = 1{,}0267$. — $d_4^{20} = 1{,}021$. — $n_\alpha = 1{,}54685$, $n_D = 1{,}55332$, $n_\beta = 1{,}56865$, $n_\gamma = 1{,}58330$ bei 14,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5506$.

Ib. $d_4^{2,5} = 1{,}0273$; daraus $d_4^{1,4} = 1{,}0283$. — $d_4^{20} = 1{,}021$. — $n_\alpha = 1{,}54857$, $n_D = 1{,}55448$, $n_\beta = 1{,}57028$, $n_\gamma = 1{,}58472$ bei 11,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5506$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O^{\cdot}F_4$		48,03	48,37	1,11	1,79
Gef.	Ia	49,44	49,92	1,62	2,70
	Ib	49,49	49,93	1,61	2,67
EM (Mittel)		+ 1,44	+ 1,56	+ 0,51	+ 0,90
EΣ	„	+ 0,90	+ 0,97	+ 46%	+ 50%

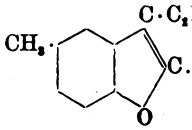
Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen Trimethyl-cumaranon und Pikrinsäure scheidet sich das *Pikrat* der Substanz in schönen, orangeroten, glasglänzenden Blättchen ab. Da der Körper sich schon beim Umkrystallisieren leicht zersetzt, wurde nur der Schmelzpunkt des Rohprodukts bestimmt, der bei 87°—88° lag.

Bei einem Versuch, das primäre Produkt der Grignardschen Reaktion, das *1,2,4-Trimethyl-2-oxy-cumaran*,



, zu isolieren, entstand ein rotes Öl, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Auf eine weitere Untersuchung wurde verzichtet.

1,4-Dimethyl-2-äthylcumaron,



. 174,11.

Die Darstellung dieses Körpers verlief genau entsprechend der des niedrigeren Homologen. Die Substanz ist ein farbloses, süßlich riechendes Öl, das unter 9 mm Druck bei 116°—117,5°, unter 14 mm bei 124,7°—124,8°

Digitized by Google

siedet. Aus 6 g Dimethylcumaranon wurden 3,4 g reines Produkt gewonnen.

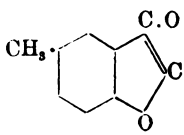
40,68 mg gaben 123,1 CO_2 und 29,7 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,7	8,1
H	82,5	8,2

$d_4^{12,25} = 1{,}0100$; daraus $d_4^{11,4} = 1{,}0108$. — $d_4^{20} = 1{,}003$. — $n_\alpha = 1{,}54187$, $n_D = 1{,}54715$, $n_\beta = 1{,}56233$, $n_\gamma = 1{,}57583$ bei 11,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5433$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O\,\overline{\Box}_4$	52,63	52,99	1,18	1,90
Gef.	54,20	54,64	1,69	2,79
EM	+1,57	+1,65	+0,51	+0,89
EΣ	+0,91	+0,95	+43%	+47%

1,4-Dimethyl-2-acetoxycumaron[1]),

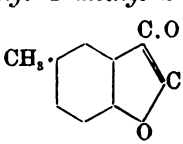


204,10.

$d_4^{16,1} = 1{,}1357$; daraus $d_4^{15,7} = 1{,}1361$. — $d_4^{20} = 1{,}132$. — $n_\alpha = 1{,}53580$, $n_D = 1{,}54080$, $n_\beta = 1{,}55571$, $n_\gamma = 1{,}56884$ bei 15,7°. — $n_D^{20} = 1{,}5389$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{12}O_2O''\,\overline{\Box}_4$	54,27	54,64	1,20	1,94
Gef.	56,00	56,43	1,72	2,84
EM	+ 1,73	+ 1,79	+ 0,52	+ 0,90
EΣ	+ 0,85	+ 0,88	+ 43%	+ 46%

1-Äthyl-4-methyl-2-acetoxycumaron[2]),



218,11.

$d_4^{19,0} = 1{,}1076$; daraus $d_4^{18,7} = 1{,}1079$. — $d_4^{20} = 1{,}107$. — $n_\alpha = 1{,}52993$, $n_D = 1{,}53493$, $n_\beta = 1{,}54952$, $n_\gamma = 1{,}56293$ bei 18,7°. — $n_D^{20} = 1{,}5343$.

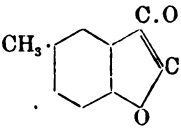
---

[1]) Auwers und Schütte, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 83 (1919).
[2]) Auwers und W. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1165 (1917).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O_2$	58,87	59,26	1,28	2,06
Gef.	60,81	61,28	1,86	3,12
EM	+ 1,94	+ 2,02	+ 0,58	+ 1,06
EΣ	+ 0,89	+ 0,93	+ 45 %	+ 51 %

1-Isopropyl-4-methyl-2-acetoxycumaron[1])

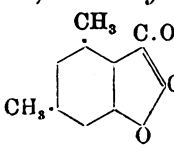


232,13.

$d_4^{19,2} = 1{,}0822$; daraus $d_4^{19,1} = 1{,}0823$. — $d_4^{20} = 1{,}081$. — $n_\alpha = 1{,}52377$, $n_D = 1{,}52846$, $n_\beta = 1{,}54241$, $n_\gamma = 1{,}55466$ bei 19,1°. — $n_D^{20} = 1{,}5281$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	63,47	63,88	1,35	2,17
Gef.	65,60	66,09	1,96	3,21
EM	+2,13	+2,21	+0,61	+1,04
EΣ	+0,92	+0,95	+45 %	+48 %

1-Äthyl-3,5-dimethyl-2-acetoxycumaron[1]),



232,13.

Da der Körper innerhalb von 4 Graden siedete, wurden zwei Fraktionen getrennt untersucht.

Ia. Siedep.$_{23}$ = 175—177°. — $d_4^{20,4} = 1{,}0768$. — $d_4^{20} = 1{,}077$. — $n_\alpha = 1{,}52586$, $n_D = 1{,}53064$, $n_\beta = 1{,}54474$, $n_\gamma = 1{,}55743$ bei 20,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5308$.

Ib. Siedep.$_{23}$ = 178—179°. — $d_4^{20,4} = 1{,}0776$. — $d_4^{20} = 1{,}078$. — $n_\alpha = 1{,}52527$, $n_D = 1{,}53010$, $n_\beta = 1{,}54381$, $n_\gamma = 1{,}55630$ bei 20,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5303$.

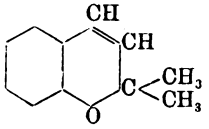
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$		63,47	63,88	1,35	2,17
Gef.	Ia.	66,15	66,66	1,98	3,29
	Ib.	66,04	66,55	1,94	3,23
EM (Mittel)		+ 2,63	+ 2,73	+ 0,61	+ 1,09
EΣ	„	+ 1,13	+ 1,18	+ 45 %	+ 50 %

[1]) Auwers und W. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1168 (1917).

[2]) Auwers und Döll, diese Annalen 421, 100 (1920).

Digitized by Google

Chromene.

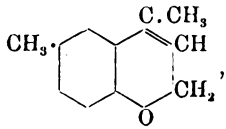
2,2-Dimethyl-α-chromen,  , 160,10.

Ein vom Entdecker dieser Substanz, Hrn. Houben[1]), übersandtes Präparat wurde einmal im ursprünglichen Zustand und einmal nach der Destillation im Vakuum untersucht.

I. $d_4^{14,6} = 1,0192$. — $d_4^{20} = 1,014$. — $n_\alpha = 1,54727$, $n_D = 1,55364$, $n_\beta = 1,57003$, $n_\gamma = 1,58532$ bei 14,6°. — $n_D^{20} = 1,5512$.

II. Siedep.$_{13}$ = 94—95°. — $d_4^{14,4} = 1,0183$. — $d_4^{20} = 1,013$. — $n_\alpha = 1,54744$, $n_D = 1,55372$, $n_\beta = 1,57018$, $n_\gamma = 1,58565$ bei 14,4°. — $n_D^{20} = 1,5512$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O$		48,03	48,37	1,11	1,79
Gef.	I	49,84	50,32	1,70	2,83
	II	49,89	50,37	1,71	2,85
E M (Mittel)		+ 1,84	+ 1,98	+ 0,60	+ 1,05
E Σ	„	+ 1,15	+ 1,24	+ 54 %	+ 59 %

4,6-Dimethyl-α-chromen[2]),  , 160,10.

I. Siedep.$_{13}$ = 124°. — $d_4^{19,7} = 1,0422$; daraus $d_4^{19,9} = 1,0420$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_\alpha = 1,55610$, $n_D = 1,56231$, $n_\beta = 1,57851$, $n_\gamma = 1,59374$ bei 19,9°. — $n_D^{20} = 1,5623$.

II. Siedep.$_{18}$ = 128°. — $d_4^{19,4} = 1,0429$; daraus $d_4^{19,5} = 1,0428$. — $d_4^{20} = 1,042$. — $n_\alpha = 1,55691$, $n_D = 1,56307$, $n_\beta = 1,57928$, $n_\gamma = 1,59486$ bei 19,5°. — $n_D^{20} = 1,5628$.

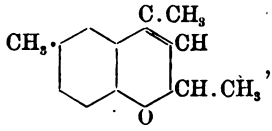
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O$		48,03	48,37	1,11	1,79
Gef.	I	49,40	49,85	1,63	2,72
	II	49,42	48,87	1,62	2,74
E M (Mittel)		+ 1,38	+ 1,49	+ 0,52	+ 0,94
E Σ	„	+ 0,86	+ 0,93	+ 47 %	+ 53 %

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 37, 494 (1904).

[2]) Auwers und Krollpfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2591 (1914).

Digitized by Google

2,4,6-Trimethyl-α-chromen[1]),

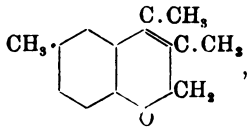


, 174,11.

$d_4^{14,25} = 1{,}0172$. — $d_4^{20} = 1{,}012$. — $n_\alpha = 1{,}54841$, $n_D = 1{,}55389$, $n_\beta = 1{,}56984$, $n_\gamma = 1{,}58443$ bei 14,25°. — $n_D^{20} = 1{,}5513$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O$	52,63	52,99	1,18	1,90
Gef.	54,40	54,85	1,75	2,92
EM	+1,77	+1,86	+0,57	+1,02
EΣ	+1,02	+1,07	+48%	+54%

3,4,6-Trimethyl-α-chromen[2])



, 174,11.

$d_4^{15,2} = 1{,}0336$. — $d_4^{20} = 1{,}029$. — $n_\alpha = 1{,}55407$, $n_D = 1{,}55968$, $n_\beta = 1{,}57565$ bei 15,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5575$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{14}O$	52,63	52,99	1,18
Gef.	53,99	54,44	1,73
EM	+1,36	+1,45	+0,55
EΣ	+0,78	+0,83	+47%

[1]) Auwers und E. Lämmerhirt, diese Annalen 421, 57 (1920).
[2]) Ebenda S. 53.

Digitized by Google

II. Weitere Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate;

von *K. v. Auwers.*

1. Halogenverbindungen.

(Nach Versuchen von *Adelheid Frühling.*)

Durch frühere Untersuchungen[1]) ist festgestellt worden, daß Chlor in aliphatischer Bindung spektrochemisch eine ähnliche Rolle spielt wie ein Alkyl, d. h. wie ein gesättigtes, indifferentes Radikal. Ersetzt es Wasserstoff in einem System mit konjugierten Doppelbindungen, so drückt es als störender Substituent in bekannter Weise die optischen Exaltationen herab. Dagegen ist es in Atomgruppierungen wie C=C—C=C—Cl⋮ und O=C—C=C—Cl⋮ unwirksam; von einem exaltationsteigernden Einfluß der in den Formeln durch Punkte angedeuteten Nebenvalenzen ist nichts zu merken.

Es war daher von vornherein wahrscheinlich, daß auch aromatisch gebundenes Chlor sich im wesentlichen ebenso verhalten werde, und das in der Literatur bereits vorliegende Beobachtungsmaterial bestätigte diese Ansicht. Andererseits tritt bekanntlich die Fähigkeit, sich als mehrwertiges Element zu betätigen, beim Jod in seinen aromatischen Verbindungen wesentlich stärker hervor als in aliphatischen Substanzen. Es erschien daher nicht ausgeschlossen, daß, wenn auch nicht beim Chlor oder Brom, so doch beim Jod in aromatischen Verbindungen der mehrwertige Charakter sich auch spektrochemisch nachweisen lassen würde.

Abgesehen davon war es nicht ohne Interesse, zu prüfen, ob die Ortsisomerie sich im spektrochemischen Verhalten halogenierter Benzolabkömmlinge in ähnlicher

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2781 (1912).

Digitized by Google

Weise geltend mache, wie dies bei anderen aromatischen Substanzen der Fall ist.

Unter diesen beiden Gesichtspunkten ist die nachstehende Untersuchung einer größeren Zahl einkerniger aromatischer Halogenverbindungen ausgeführt worden.

Präparate.

In den meisten Fällen konnten Präparate aus der Laboratoriumssammlung oder aus dem Handel benutzt werden, die nach ihrem Schmelz- oder Siedepunkt als rein angesehen werden durften. Erforderlichenfalls wurden sie zuvor durch Behandlung mit Laugen und Rektifikation gereinigt. Die physikalischen Konstanten stimmten regelmäßig mit den Angaben in der Literatur genügend überein; wertvoll für den Vergleich waren besonders die Daten, die kürzlich Narbutt[1]) für eine Reihe mit größter Sorgfalt gereinigter Verbindungen mitgeteilt hat.

Die zur Untersuchung gelangenden *Jodderivate*, auf deren Reinheit besonderer Wert gelegt wurde, stellte man zum größten Teil frisch dar. Man diazotierte die entsprechenden reinen Basen, zersetzte die Diazoverbindungen mit Jodkalium, trieb die Jodide mit Wasserdampf über, schüttelte ihre ätherische Lösung mit Natronlauge durch und rektifizierte sie nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Alle diese Präparate waren ganz schwach gelblich gefärbt; n_γ konnte bei ihnen nicht bestimmt werden.

Folgende Siedepunkte wurden beobachtet:

vic.	Jod-o-xylol:	110—111°	unter	12	mm	Druck,
as.	Jod-o-xylol:	111°	„	11	„	„
as.	Jod-m-xylol:	111°	„	14	„	„
sym.	Jod-m-xylol:	106—108°	„	12	„	„
	Jod-p-xylol:	106—108°	„	13	„	„
sym.	Jodpseudocumol:	125—127°	„	12	„	„

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1028 (1919).

Digitized by Google

Vergeblich haben wir uns bemüht, ein völlig reines Präparat von *o-Dibrombenzol* zu gewinnen. Bei der Verarbeitung einer aus reinem o-Bromanilin dargestellten Diazolösung nach dem Sandmeyerschen Verfahren bildeten sich reichliche Mengen von Nebenprodukten, und wenn auch schließlich ein Präparat erhalten wurde, das unter 18 mm Druck konstant bei 100—101° siedete, so war doch dessen Dichte erheblich zu niedrig. Da ein zweiter Versuch nicht besser verlief, wurde auf die Darstellung und Untersuchung dieser Verbindung verzichtet, zumal auch aus der Arbeit von Narbutt hervorgeht, daß die völlige Reinigung des o-Dibrombenzols sehr schwierig ist.

Die *Äthylester halogenierter Benzoesäuren* wurden aus käuflichen Präparaten der freien Säuren durch Veresterung mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure gewonnen und in der üblichen Weise gereinigt. Die Siedepunkte entsprachen den Literaturangaben oder wichen nur unbedeutend von ihnen ab. Erwähnt sei, daß der *m-Brombenzoesäureäthylester* unter 17 mm Druck bei 131° siedet und die entsprechende *para-Verbindung* unter 15 mm bei 129°.

Ein käufliches Präparat von *o-Chlorbenzaldehyd,* das zuvor durch Schütteln mit Soda in ätherischer Lösung von etwa beigemengter Säure befreit worden war, siedete im Wasserstoffstrom bei 205—207°; unter 17 mm Druck ging es bei 92° über.

m-Chlorbenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Erdmann und Schwechten[1]) aus m-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Im Wasserstoffstrom siedete das Präparat bei 204—206°.

Entsprechend der von Posner[2]) für die Darstellung des α-Methylzimtsäureesters gegebenen Vorschrift bereitete man den *o-Chlorzimtsäureäthylester* durch Kondensation von o-Chlorbenzaldehyd und Essigester mit Na-

[1]) Diese Annalen **260**, 59 (1890).

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 435 (1910).

Digitized by Google

trium. Die Hauptmenge des erhaltenen Produktes ging unter 18 mm Druck bei 163—165° als farbloses Öl über und wurde optisch untersucht. Darauf verseifte man den Ester durch alkoholische Natronlauge zur freien *o-Chlorzimtsäure*, die aus verdünntem Methylalkohol in feinen Nadeln krystallisierte. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als Gabriel[1]), nämlich bei 207—208°, statt 200°.

Der aus der reinen Säure zurückgewonnene *Äthylester* siedete unter 16 mm Druck bei 160°; seine Konstanten stimmten mit denen des ursprünglichen Produktes im wesentlichen überein.

Da der Ester noch nicht bekannt war, wurde er analysiert.

0,1753 g verbrauchten 8,3 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Cl$	Gef.
Cl	16,8	16,8

Beobachtungsmaterial.

Um das gesamte Beobachtungsmaterial in knappester Form zu geben, ist es in den folgenden beiden Tabellen I u. II zusammengefaßt. Bei den Verbindungen mit einer „aktuellen" Konjugation werden neben den berechneten und gefundenen Werten für die Mol-Refraktion und -Dispersion auch die Unterschiede dieser beiden Zahlen, d. h. die Exaltationen, angegeben. Bei den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe schien dies nicht erforderlich, da die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten bei diesen Verbindungen meist nur klein sind. In die Tabellen sind nur Beobachtungsreihen an Präparaten, die als rein im gewöhnlichen Sinn angesehen werden durften, aufgenommen worden. Die vollkommene Reinheit einzelner Präparate kann freilich nicht verbürgt werden.

Ergebnisse.

Aus den weiter folgenden Tabellen III und IV, in denen die auf 20° umgerechneten Dichten und Brechungs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2037 (1883).

Digitized by Google

Tabelle I. **Halogenderivate von**

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t
1	Chlorbenzol	C_6H_5Cl	112,50	14,2°	1,1146	1,52322	1,52775
				18,5°	1,1103	1,52072	1,52571
2	Brombenzol	C_6H_5Br	156,96	13,7°	1,5038	1,55785	1,56306
				18,5°	1,4986	1,55599	1,56148
3	Jodbenzol	C_6H_5J	203,96	18,5°	1,8324	1,61438	1,62145
4	o-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	146,95	15,0°	1,3085	1,54789	1,55293
				20,4°	1,2979	1,54384	1,54848
				16,8°	1,3038	1,54620	1,55100
5	m-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	146,95	20,9°	1,2879	1,54111	1,54570
6	p-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	146,95	69,9°	1,2310	1,52247	1,52665
				80,3°	1,2189	1,51673	1,52104
7	o-Dibrombenzol[1])	$C_6H_4Br_2$	235,87	15,0°	1,9663	—	1,61287
8	m-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	235,87	18,7°	1,9561	1,60303	1,60879
9	p-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	235,87	99,3°	1,8201	1,56897	1,57425
10	o-Chlortoluol	C_7H_7Cl	126,51	24,6°	1,0770	1,51918	1,52355
				20,2°	1,0795	1,52040	1,52466
11	m-Chlortoluol	C_7H_7Cl	126,51	18,7°	1,0760	1,51822	1,52252
				13,9°	1,0797	1,52102	1,52535
12	p-Chlortoluol	C_7H_7Cl	126,51	24,35°	1,0651	1,51504	1,51925
13	o-Bromtoluol[2])	C_7H_7Br	170,98	20,0°	1,4211	—	1,5546
14	m-Bromtoluol[2])	C_7H_7Br	170,98	20,0°	1,4088	—	1,5513
15	p Bromtoluol[2])	C_7H_7Br	170,98	20,0°	1,4050	—	1,5490
16	o-Jodtoluol	C_7H_7J	217,97	15,9°	1,7192	1,60400	1,61066
17	*as.* Brom-o-xylol	C_8H_9Br	184,99	18,4°	1,3708	1,55240	1,55712
18	Brom-p-xylol	C_8H_9Br	184,99	18,5°	1,3582	1,54676	1,55138
19	*vic.* Jod-o-xylol	C_8H_9J	231,99	19,75°	1,6395	1,60131	1,60736
20	*as.* Jod-o-xylol	C_8H_9J	231,99	18,35°	1,6334	1,59884	1,60490
21	*as.* Jod-m-xylol	C_8H_9J	231,99	16,3°	1,6282	1,59436	1,60080
22	Jod-p-xylol	C_8H_9J	231,99	17,4°	1,6168	1,59273	1,59917
23	*sym.* Jod-m-xylol	C_8H_9J	231,99	18,5°	1,6085	1,59082	1,59672
24	*sym.* Jodpseudocumol	$C_9H_{11}J$	246,01	65,3°	1,5113	1,57573	1,58129

indices und die „spezifischen“ Exaltationen der einzelnen Körper zusammengestellt sind, lassen sich die wesent-

[1]) Narbutt, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1032 (1919).
[2]) Seubert, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2522 (1889).

Digitized by Google

Benzolkohlenwasserstoffen.

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	Nr.
1,54044	1,55113	30,93	30,84	31,17	31,09	0,78	0,85	1,25	—	1
1,53792	—		30,82		31,05		0,85		1,37	
1,57719	1,58931	33,68	33,67	33,95	33,94	0,88	0,95	1,40	—	2
1,57527	—		33,66		33,91		0,95		1,54	
1,63964	1,65520	38,75	38,81	39,11	39,17	1,16	1,27	1,86	2,05	3
1,56599	—	35,77	35,66	36,04	35,93	0,87	0,97	1,39	—	4
1,56141	1,57289		35,73		35,99		0,96		1,57	
1,56405	1,57529		35,78		36,04		0,97		1,57	
1,55887	1,56989	35,77	35,86	36,04	36,11	0,87	0,97	1,39	1,57	5
1,53914	—	35,77	36,43	36,04	36,67	0,87	0,97	1,39	—	6
1,53388	1,54455		36,46		36,71		1,01		1,63	
—	—	—	—	41,59	41,81	—	—	—	—	7
1,62469	1,63829	41,27	41,42	41,59	41,74	1,05	1,19	1,70	1,93	8
1,58939	—	41,27	42,46	41,59	42,78	1,05	1,24	1,70	—	9
1,53574	1,54594	35,53	35,66	35,79	35,91	0,85	0,95	1,37	1,53	10
1,53700	1,54739		35,65		35,90		0,95		1,54	
1,53473	1,54505	35,53	35,64	35,79	35,89	0,85	0,95	1,37	1,54	11
1,53747	1,54803		35,68		35,93		0,94		1,54	
1,53146	1,54158	35,53	35,82	35,79	36,07	0,85	0,96	1,37	1,54	12
—	—	—	—	38,57	38,60	—	—	—	—	13
—	—	—	—	38,57	38,74	—	—	—	—	14
—	—	—	—	38,57	38,71	—	—	—	—	15
1,62742	—	43,35	43,61	43,72	44,00	1,23	1,35	1,97	—	16
1,57058	1,58194	42,88	43,15	43,18	43,45	1,02	1,16	1,63	1,88	17
1,56467	1,57589	42,88	43,18	43,18	43,48	1,02	1,16	1,63	1,89	18
1,62372	—	47,95	48,49	48,34	48,89	1,30	1,45	2,09	—	19
1,62163	—	47,95	48,51	48,34	48,91	1,30	1,49	2,09	—	20
1,61687	—	47,95	48,37	48,34	48,80	1,30	1,47	2,09	—	21
1,61508	—	47,95	48,60	48,34	49,03	1,30	1,48	2,09	—	22
1,61312	—	47,95	48,72	48,34	49,11	1,30	1,48	2,09	—	23
1,59673	—	52,55	53,84	52,96	54,27	1,37	1,60	2,20	—	24

lichen Ergebnisse der Untersuchung entnehmen, zumal wenn man die Hilfstabellen IIIa und IVa zum Vergleich heranzieht.

Bemerkt sei zuvor noch folgendes:

Digitized by Google

Tabelle II. **Halogenierte Benzolderivate**

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_a^t	n_D^t	n_β^t
1	o-Chlorbenzoesäureäthylester	$C_9H_9O{\cdot}O''Cl\urcorner_3$	184,53	15,4°	1,1942	1,52044	1,52470	1,53686
2	m-Chlorbenzoesäureäthylester	$C_9H_9O{\cdot}O''Cl\urcorner_3$	184,53	15,4°	1,1859	1,51803	1,52233	1,53454
3	p-Chlorbenzoesäureäthylester	$C_9H_9O{\cdot}O''Cl\urcorner_3$	184,53	14,0°	1,1873	1,52246	1,52700	1,54013
4	o-Brombenzoesäureäthylester	$C_9H_9O{\cdot}O''Br\urcorner_3$	228,99	15.4°	1,4438	1,54088	1,54548	1,55837
5	m-Brombenzoesäureäthylester	$C_9H_9O{\cdot}O''Br\urcorner_3$	228,99	18,9°	1,4308	1,53836	1,54298	1,55616
6	p-Brombenzoesäureäthylester	$C_9H_9O{\cdot}O''Br\urcorner_3$	228,99	17,3°	1,4332	1,54329	1,54829	1,56261
7	o-Chlorbenzaldehyd	$C_7H_5O''Cl\urcorner_3$	140,50	21,7°	1,2474	1,55972	1,56564	1,58274
				19,7°	1,2519	1,56134	1,56734	1,58438
8	m-Chlorbenzaldehyd	$C_7H_5O''Cl\urcorner_3$	140,50	20,2°	1,2410	1,55908	1,56500	1,58184
9	p-Chlorbenzaldehyd	$C_7H_5O''Cl\urcorner_3$	140,50	61,0°	1,1958	1,54878	1,55525	1,57341
10	o-Chlorzimtsäureäthylester	$C_{11}H_{11}O{\cdot}O''Cl\urcorner_4$	210,55	21,1°	1,1683	1,55782	1,56447	1,58439
				19,0°	1,1719	1,56151	1,56859	1,58862

Zur Berechnung der Zahlen der Tabellen sind in den meisten Fällen die Beobachtungen an den Präparaten, die vermutlich die reinsten waren, benutzt worden; in vereinzelten Fällen stellen sie Mittelwerte aus den verschiedenen Beobachtungen dar. Von der Wiedergabe der Bestimmungen anderer Forscher ist im allgemeinen abgesehen worden, um die Übersichtlichkeit der Tabellen nicht zu beeinträchtigen. Es konnte dies ohne Bedenken geschehen, da die Daten, die sich aus fremden Beobachtungen[1]) berechnen, fast ausnahmslos mit unseren Messungen befriedigend übereinstimmen und ihre Aufnahme das Bild der Tabellen sachlich nicht verändert haben

[1]) In Betracht kommen Arbeiten von Brühl, diese Annalen **200**, 187 (1879); Perkin sen., Soc. **61**, 287 (1892); Seubert, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2522 (1889), und Narbutt, Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1034 (1919).

Digitized by Google

ivate **mit einer aktuellen Konjugation.**

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$	Nr.
3636	1,54717	46,37	47,01	46,68	47,33	1,02	1,24	1,63	2,01	+0,64	+ 0,65	+ 0,22	+ 0,38	1
3454	1,54500	46,37	47,16	46,68	47,48	1,02	1,25	1,63	2,04	+0,79	+ 0,80	+ 0,23	+ 0,41	2
4013	1,55150	46,37	47,44	46,68	47,78	1,02	1,33	1,63	2,18	+1,07	+ 1,10	+ 0,31	+ 0,55	3
5837	1,56941	49,12	49,83	49,46	50,18	1,11	1,33	1,79	2,16	+0,71	+ 0,72	+ 0,22	+ 0,37	4
5610	1,56729	49,12	50,09	49,46	50,45	1,11	1,37	1,79	2,21	+0,97	+ 0,99	+ 0,26	+ 0,42	5
5326	1,57505	49,12	50,38	49,46	50,77	1,11	1,48	1,79	2,42	+1,26	+ 1,31	+ 0,37	+ 0,63	6
3273	1,59807	35,53	36,41	35,80	36,72	0,87	1,22	1,39	2,02	+0,88	+ 0,92	+ 0,35	+ 0,63	7
3433	1,59978		36,36		36,68		1,22		2,02	+0,83	+ 0,88	+ 0,35	+ 0,65	
3184	1,59702	35,53	36,55	35,80	36,88	0,87	1,23	1,39	2,03	+1,02	+ 1,08	+ 0,36	+ 0,64	8
3341	—	35,53	37,36	35,80	37,73	0,87	1,38	1,39	—	+1,83	+ 1,93	+ 0,51	—	9
4936	1,60310	55,06	58,09	55,45	58,66	1,25	2,26	2,00	3,82	+3,03	+ 3,21	+ 1,01	+ 1,82	10
5662	1,60771		58,23		58,83		2,29		3,87	+3,17	+ 3,38	+ 1,04	+ 1,87	

würde. Nur für die drei *Bromtoluole,* die wir nicht untersucht haben, sind die Werte eingesetzt worden, die sich aus den Angaben von Seubert ergeben, und für das *o-Dibrombenzol* sind aus dem bereits oben angeführten Grund die Narbuttschen Werte gegeben. Ein Sternchen bei der Ordnungsnummer kennzeichnet in Tabelle III die fremden Beobachtungen.

p-Dichlor- und p-Dibrombenzol sowie *sym.* Jodpseudocumol mußten bei höherer Temperatur (70°, 99° und 65°) untersucht werden. Infolgedessen sind die Exaltationen der spezifischen Refraktion dieser Körper um etwa 0,2—0,3 höher gefunden worden, als es bei Zimmertemperatur der Fall gewesen sein würde. Um Werte zu erhalten, die mit den anderen vergleichbar sind, muß man daher an jenen — kursiv gedruckten — Zahlen die angegebene Korrektur anbringen. Mäßige

Digitized by Google

Tabelle III: *Halogenderivate von Benzolkohlenwasserstoffen.*

Nr.	Name	$d_4^{t^0}$	$n_D^{t^0}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1	Chlorbenzol . . .	1,109	1,525	− 0,08	− 0,09	+ 9 %	+ 10 %
2	Brombenzol . . .	1,494	1,560	− 0,03	− 0,03	+ 9 %	+ 11 %
3	Jodbenzol. . . .	1,830	1,621	+ 0,03	+ 0,03	+ 9 %	+ 10 %
4	o-Dichlorbenzol .	1,299	1,549	− 0,03	− 0,03	+ 10 %	+ 13 %
5	m-Dichlorbenzol .	1,289	1,546	+ 0,06	+ 0,05	+ 11 %	+ 13 %
6	p-Dichlorbenzol .	—	—	+ *0,47*	+ *0,46*	+ 16 %	+ 17 %
7*	o-Dibrombenzol. .	1,956	1,611	–	+ 0,09	—	—
8	m-Dibrombenzol .	1,954	1,608	+ 0,06	+ 0,06	+ 13 %	+ 14 %
9	p-Dibrombenzol .	—	—	+ *0,50*	+ *0,50*	+ 18 %	—
10	o-Chlortoluol . .	1,080	1,528	+ 0,09	+ 0,09	+ 12 %	+ 12 %
11	m-Chlortoluol . .	1,074	1,523	+ 0,12	+ 0,11	+ 11 %	+ 12 %
12	p-Chlortoluol . .	1,069	1,521	+ 0,23	+ 0,22	+ 13 %	+ 12 %
13*	o-Bromtoluol . .	1,421	1,555	—	+ 0,02	—	—
14*	m-Bromtoluol . .	1,409	1,551	—	+ 0,10	—	—
15*	p-Bromtoluol . .	1,405	1,549	—	+ 0,08	—	—
16	o-Jodtoluol . . .	1,713	1,609	+ 0,12	+ 0,12	+ 10 %	—
17	*as.* Brom-o-xylol .	1,369	1,556	+ 0,15	+ 0,15	+ 14 %	+ 15 %
18	Brom-p-xylol . .	1,356	1,551	+ 0,16	+ 0,16	+ 14 %	+ 16 %
19	*vic.* Jod-o-xylol. .	1,639	1,607	+ 0,23	+ 0,23	+ 12 %	—
20	*as.* Jod-o-xylol . .	1,631	1,604	+ 0,24	+ 0,25	+ 15 %	—
21	*as.* Jod-m-xylol. .	1,623	1,599	+ 0,18	+ 0,20	+ 13 %	—
22	Jod-p xylol . . .	1,613	1,598	+ 0,28	+ 0,29	+ 14 %	—
23	*sym.* Jod-m-xylol .	1,607	1,596	+ 0,33	+ 0,33	+ 14 %	—
24	*sym.* Jodpseudocumol	—	—	+ *0,53*	+ *0,53*	+ 16 %	—

Exaltationen des Zerstreuungsvermögens ändern sich dagegen innerhalb der genannten Temperaturgrenzen nicht wesentlich.

Überblickt man die Tabelle III, so erkennt man zunächst, daß die Mol-Refraktionen und -Dispersionen sämtlicher untersuchter Halogenderivate normal oder fast normal sind, denn nur bei vereinzelten Körpern sind Ansätze zu Exaltationen vorhanden. Anfangs schien es allerdings, als ob die *Jodide* sich in dieser Beziehung von

Digitized by Google

Vergleichstabelle IIIa: *Methylderivate des Benzols.*[1])

Nr.	Name	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1	Benzol	0,880	1,502	− 0,19	− 0,22	+ 6 %	+ 7 %
2	Toluol	0,866	1,496	+ 0,16	+ 0,15	+ 10 %	+ 11 %
3	o-Xylol	0,879	1,505	+ 0,23	+ 0,21	+ 12 %	+ 14 %
4	m-Xylol	0,865	1,497	+ 0,35	+ 0,34	+ 14 %	+ 16 %
5	p-Xylol	0,861	1,496	+ 0,41	+ 0,40	+ 14 %	+ 17 %
6	Hemellithol . . .	0,895	1,513	+ 0,17	+ 0,17	+ 14 %	+ 16 %
7	Pseudocumol. . .	0,876	1,505	+ 0,38	+ 0,38	+ 18 %	+ 18 %
8	Mesitylen	0,862	1,497	+ 0,47	+ 0,47	+ 16 %	+ 17 %
9	1,2,3,4-Tetramethylbenzol .	0,901	1,519	+ 0,24	+ 0,24	+ 16 %	+ 18 %
10	1,2,5-Trimethyl-4-äthylbenzol . .	0,883	1,509	+ 0,41	+ 0,41	+ 18 %	+ 20 %

den Chloriden und Bromiden unterscheiden würden, denn beim *vic. Jod-o-xylol* wurde eine ausgesprochene Erhöhung des Brechungsvermögens beobachtet, die darauf hinzudeuten schien, daß sich Jod auch optisch als ungesättigtes Element erweisen könne. Die Untersuchung anderer aromatischer Jodverbindungen ergab jedoch nichts Ähnliches, und als daraufhin *vic.* Jod-o-xylol von neuem dargestellt und geprüft wurde, stellte es sich heraus, daß das erste Präparat offenbar nicht völlig rein gewesen war, denn das neue zeigte nur eine ganz schwache Erhöhung der Refraktion. Vielleicht beruht sogar auch diese nur auf einem Rest von Verunreinigung, denn nach zahlreichen Analogien sollten die $E\Sigma$-Werte der vicinalen Verbindung etwas niedriger sein als beispielsweise die des isomeren asymmetrischen Derivats. Es scheint also dem *vic.* Jod-o-xylol leicht eine Beimengung hartnäckig anzuhaften, die dessen spezifisches Gewicht herabdrückt, ähnlich wie es beim o-Dibrombenzol (vgl. oben) der Fall ist.

[1]) Auwers, diese Annalen **419**, 99 (1919).

Digitized by Google

Ein Vergleich der Tabellen III und IIIa ergibt, daß, wie in aliphatischen Substanzen, so auch hier *Halogene und Alkyle spektrochemisch gleichartig sind.* Beide Arten von Substituenten stören durch ihren Eintritt in den Benzolkern die optische Neutralisation seiner Doppelbindungen und erhöhen dadurch das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen. Diese Wirkung ist aber bei den Halogenen *geringer* als bei den Alkylen, denn während z. B. die *Dialkylbenzole* schon deutliche Exaltationen des Brechungsvermögens aufweisen, sind die *Dihalogenderivate* so gut wie normal, da die Erhöhungen bei den *para*-Verbindungen, wie bemerkt, zum größten Teil auf Rechnung der hohen Versuchstemperaturen zu setzen sind.

Dasselbe lehrt ein Vergleich der *halogenierten Toluole* mit den *Xylolen* oder der *Halogenderivate der Xylole* mit den *Trimethylbenzolen*: stets verringern sich die Überschüsse des Brechungsvermögens, wenn eine Methylgruppe durch ein Halogenatom ersetzt wird. Nur das *Hemellithol* mit seinem für vicinale Kohlenwasserstoffe charakteristischen niedrigen spezifischen Exaltationen bildet vielleicht eine Ausnahme von dieser Regel.

Ebenso *sinken* meist die $E\Sigma$-Werte, wenn ein *Halogenatom* in das Molekül eines *Alkylbenzols* tritt. Man vergleiche z. B. die spezifischen Exaltationen der *Halogenderivate des Toluols* oder des *Xylols* mit denen der Stammsubstanzen. Nur bei den halogenierten *para*- und sym. Derivaten ist dies nicht der Fall, was nicht verwunderlich ist, denn bei dieser Anordnung der Substituenten sind nach den bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen gesammelten Erfahrungen Höchstwerte des molekularen Brechungsvermögens zu erwarten. Das Verhalten dieser Verbindungen bestätigt mithin bekannte Gesetzmäßigkeiten.

Die besprochenen Erscheinungen sind z. T. auch im *Zerstreuungsvermögen* angedeutet, doch sind die Unterschiede der Dispersion bei den alkylierten und halogenierten Verbindungen im allgemeinen so gering, daß sie praktisch nicht in Betracht kommen.

Digitized by Google

Es war noch festzustellen, welche Wirkung der Eintritt von Halogen in die Moleküle solcher Benzolderivate hervorruft, die eine *aktuelle Konjugation* besitzen. Hierüber geben die beiden folgenden Tabellen Auskunft.

Auch in diesen Verbindungen verhalten sich die *Halogene* im wesentlichen wie *Alkyle.* Sowenig wie aliphatisch gebundenes Halogen am Endglied eines konjugierten Systems dessen exaltierenden Einfluß zu steigern vermag, ist es in diesen aromatischen Verbindungen dazu imstande, während bekanntlich Gruppen, wie OH, OR und NH_2 mehr oder weniger stark in diesem Sinn wirken, namentlich in bezug auf das Zerstreuungsvermögen. (Vgl. Tab. IVa Nr. 9—11.) Höhere Exaltationen als die Stammsubstanzen besitzen nur die p-Halogenderivate, aber die Steigerung ist geringer als bei den entsprechenden Alkylverbindungen. Das Verhältnis zwischen den beiden Arten von Substituenten ist also hier das gleiche wie bei den Substanzen ohne aktuelle Konjugation.

Bemerkenswert ist, daß in den Molekülen der aromatischen *Säureester* und *Aldehyde* der Eintritt von *Halogen* unter Umständen eine nicht unbeträchtliche *Herabminderung der Exaltationen* zur Folge haben kann. Andeutungen hierfür finden sich, wie bemerkt, auch bei den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe, doch ist die Erscheinung bei den stärker exaltierten Verbindungen mit einer aktuellen Konjugation deutlicher. In erster Linie zeigt sie sich bei den *ortho*-Derivaten; bei den *meta*-Verbindungen ist sie nur erkennbar, wenn die Stammsubstanz hohe Exaltationen besitzt; Halogen in *para*-Stellung verstärkt dagegen, wie beliebige andere *para*-ständige Substituenten, die Überschüsse des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens. Vergleicht man entsprechende halogenierte und methylierte Verbindungen miteinander, so sieht man, daß auch in dieser Gruppe von Körpern der Einfluß von Halogen und Methyl vollkommen parallel geht und nur dem Grade nach verschieden ist. Beim *p-Chlorbenzaldehyd* und *p-Toluylaldehyd* scheint nach den Zahlen der Tabellen

Digitized by Google

Tabelle IV: *Halogenierte Benzolderivate mit einer aktuellen Konjugation.*

Nr.	Name	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1	o-Chlorbenzoesäureäthylester .	1,189	1,523	+ 0,35	+ 0,35	+ 22 %	+ 23 %
2	m-Chlorbenzoesäureäthylester .	1,181	1,520	+ 0,43	+ 0,43	+ 23 %	+ 25 %
3	p-Chlorbenzoesäureäthylester .	1,181	1,524	+ 0,58	+ 0,60	+ 30 %	+ 34 %
4	o-Brombenzoesäureäthylester .	1,439	1,543	+ 0,31	+ 0,31	+ 20 %	+ 21 %
5	m-Brombenzoesäureäthylester .	1,430	1,543	+ 0,42	+ 0,43	+ 23 %	+ 23 %
6	p-Brombenzoesäureäthylester .	1,430	1,547	+ 0,55	+ 0,57	+ 33 %	+ 35 %
7	o-Chlorbenzaldehyd	1,251	1,567	+ 0,61	+ 0,64	+ 40 %	+ 45 %
8	m-Chlorbenzaldehyd	1,241	1,565	+ 0,73	+ 0,77	+ 41 %	+ 46 %
9	p-Chlorbenzaldehyd	1,240	1,574	+ 1,30	+ 1,37	+ 59 %	—
10	o-Chlorzimtsäureäthylester . . .	1,171	1,568	+ 1,51	+ 1,61	+ 83 %	+ 94 %

der Unterschied zwischen den beiden Substituenten nahezu verwischt zu sein; da aber die gechlorte Verbindung wegen ihres höheren Schmelzpunktes bei 61° untersucht wurde, ist für den Vergleich von ihren $E\Sigma$-Werten etwa 0,2 abzuziehen, Methyl wirkt daher auch in diesem Fall stärker exaltierend.

Der *deprimierende* Einfluß *ortho*-ständigen Halogens wurde zuerst beim *o-Chlorbenzaldehyd* mit Sicherheit erkannt, bei dem die Steigerung des spezifischen Brechungsvermögens um gut ein Drittel hinter dem des Benzaldehyds zurückbleibt. Um sicher zu sein, daß die Beobachtung nicht etwa durch eine Verunreinigung des leicht veränderlichen Aldehyds bedingt sei, untersuchte man daneben noch den *o-Chlorzimtsäureäthylester* und fand bei diesem die Erscheinung bestätigt; der Unterschied ist zwar geringer, doch sind die Exaltationen der spezifischen Refraktion dieser Verbindung immerhin um etwa ein Viertel kleiner als die der Stammsubstanz. Umgekehrt

Digitized by Google

Vergleichstabelle IVa: *Aromatische Säureester und Aldehyde.*[1])

Nr.	Name	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1	Benzoesäureäthylester	1,047	1,506	+ 0,43	+ 0,49	+ 26 %	+ 26 %
2	o-Toluylsäureäthylester . . .	1,033	1,508	+ 0,49	+ 0,53	+ 27 %	+ 30 %
3	m-Toluylsäureäthylester . . .	1,028	1,506	+ 0,58	+ 0,62	+ 28 %	+ 31 %
4	p-Toluylsäureäthylester . . .	1,026	1,508	+ 0,73	+ 0,77	+ 33 %	+ 35 %
5	Benzaldehyd. . .	1,046	1,545	+ 0,99	+ 1,01	+ 45 %	+ 49 %
6	o-Toluylaldehyd .	1,038	1,548	+ 0,93	+ 1,01	+ 48 %	+ 53 %
7	m-Toluylaldehyd .	1,022	1,542	+ 1,10	+ 1,18	+ 49 %	+ 54 %
8	p-Toluylaldehyd .	1,018	1,546	+ 1,37	+ 1,47	+ 58 %	+ 64 %
9	o-Methoxybenzaldehyd . . .	1,038	1,560	+ 1,10	+ 1,21	+ 79 %	+ 91 %
10	m-Methoxybenzaldehyd . . .	1,118	1,554	+ 1,17	+ 1,27	+ 67 %	—
11	p-Methoxybenzaldehyd . . .	1,123	1,573	+ 1,81	+ 1,97	+ 95 %	—
12	Zimtsäureäthylester	1,049	1,560	+ 1,94	+ 2,09	+ 93 %	+ 105 %
13	o-Methylzimtsäureäthylester . . .	1,039	1,554	+ 1,65	+ 1,77	+ 91 %	+ 103 %

wirkt *ortho*-ständiges Methyl im Molekül des Zimtsäureesters stärker deprimierend als im Molekül des Benzaldehyds, denn der o-Toluylaldehyd besitzt nahezu die gleichen Exaltationen wie der Stammkörper.

Zusammenfassend kann wiederholt werden, daß in aliphatischen und aromatischen Substanzen *die Halogene in ihrer spektrochemischen Wirkung den Alkylen gleichen und nichts von ungesättigtem Charakter verraten.*

2. Phenole und Phenoläther.

Unterzieht man die Literaturangaben über die physikalischen Konstanten der *Phenole* und *Phenoläther* einer

[1]) **Auwers**, diese Annalen **408**, 216, 220 (1915); **413**, 255 (1917).

Digitized by Google

Tabelle I. *Phenole*

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t
1	o-Allylphenol	$C_9H_{10}O'$	134,08	14,25°	1,0262	1,54290
2	o-Allyl-o-kresol	$C_{10}H_{12}O'$	148,10	15,2°	1,0041	1,53580
3	o-Allyl-p-kresol	$C_{10}H_{12}O'$	148,10	15,75°	1,0058	1,53772
4	Carvacrol	$C_{10}H_{14}O'$	150,11	21,0°	0,9743	1,51658
5	o,o-Diallylphenol	$C_{12}H_{14}O'$	174,11	15,4°	0,9918	1,53676
6	o-Allylguajakol	$C_{10}H_{12}O'O^{\prime}$	164,10	12,75°	1,0724	1,53778
7	o,o,p-Triallylphenol	$C_{15}H_{18}O'$	214,14	12,75°	0,9801	1,53963
8	o-Allylthymol	$C_{13}H_{18}O'$	190,14	15,4°	0,9700	1,52382
9	o-Kresolallyläther	$C_{10}H_{12}O^{\prime}$	148,10	15,4°	0,9687	1,51433
10	o-Allylphenolmethyläther	$C_{10}H_{12}O^{\prime}$	148,10	14,35°	0,9775	1,52149
11	o-Allylphenolallyläther	$C_{12}H_{14}O^{\prime}$	174,11	15,0°	0,9676	1,52189
12	Guajakolallyläther	$C_{10}H_{12}O_2^{\prime}$	164,10	12,75°	1,0604	1,53209
13	Carvacrolmethyläther	$C_{11}H_{16}O^{\prime}$	164,13	23,0°	0,9385	1,50120
14	Thymolallyläther	$C_{13}H_{18}O^{\prime}$	190,14	15,4°	0,9390	1,50620
15	o,o-Diallylphenolallyläther	$C_{18}H_{18}O^{\prime}$	214,14	12,75°	0,9563	1,52140
16	*sym.* m-Xylenolallyläther	$C_{11}H_{14}O^{\prime}$	162,11	11,6°	0,9548	1,51290
17	o-Äthyl-*sym.* m-xylenolmethyläther	$C_{11}H_{16}O^{\prime}$	164,13	12,8°	0,9624	1,51320
18	o-Allyl-*sym.* m-xylenolallyläther	$C_{12}H_{16}O^{\prime}$	176,13	12,8°	0,9666	1,52220
19	o,o-Diäthyl-*sym.* m-xylenolmethyläther	$C_{13}H_{20}O^{\prime}$	192,16	14,4°	0,9507	1,51030

kritischen Durchsicht, so erhält man nicht den Eindruck, daß zwischen ihnen und der Struktur der einzelnen Verbindungen ähnliche einfache gesetzmäßige Beziehungen bestehen, wie sie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und hydroaromatischen Verbindungen nachgewiesen worden sind. Immerhin konnte ein sicheres Urteil hierüber nur auf Grund besonderer vergleichender Versuche gewonnen werden.

Als Material hierfür dienten zunächst eine Reihe von mehrfach substituierten Phenolen und Phenoläthern, die Hr. Claisen bei seinen Untersuchungen über die Umlagerung der Phenolallyläther gewonnen hatte und in vorzüglich reinen Präparaten freundlichst zur Verfügung

Digitized by Google

und Phenoläther.

n_D^t	n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	Nr.
1,54853	1,56164	1,57345	40,91	41,18	41,22	41,53	1,01	1,17	1,61	1,90	1
1,54059	1,55359	1,56485	45,50	45,98	45,84	46,32	1,08	1,26	1,73	2,05	2
1,54245	1,55571	1,56724	45,50	46,04	45,84	46,37	1,08	1,27	1,73	2,08	3
1,52093	1,53228	—	46,00	46,58	46,30	46,91	0,99	1,18	—	—	4
1,54163	1,55480	1,56579	54,20	54,81	54,60	55,22	1,31	1,52	2,10	2,44	5
1,54259	1,55592	1,56734	47,14	47,85	47,48	48,20	1,09	1,33	1,75	2,16	6
1,54451	1,55776	1,56937	67,49	68,51	67,99	69,03	1,62	1,91	2,58	3,11	7
1,52809	1,53986	1,54992	59,30	59,96	59,70	60,37	1,29	1,53	2,07	2,48	8
1,51876	1,53111	1,54160	45,62	46,06	45,95	46,39	1,09	1,25	1,73	2,03	9
1,52684	1,53919	1,55029	45,62	46,17	45,95	46,57	1,09	1,31	1,73	2,12	10
1,52634	1,53900	1,54981	54,32	54,87	54,72	55,26	1,32	1,50	2,10	2,44	11
1,53671	1,54987	1,56122	47,26	47,96	47,60	48,31	1,10	1,33	1,75	2,17	12
1,50518	1,51603	1,52566	50,72	51,55	51,04	51,89	1,06	1,28	1,70	2,10	13
1,51025	1,52152	1,53110	59,41	60,18	59,81	60,59	1,30	1,53	2,08	2,48	14
1,52583	1,53792	1,54823	67,61	68,24	68,11	68,72	1,62	1,79	2,59	2,91	15
1,51793	1,52942	1,54006	50,22	51,03	50,57	51,44	1,16	1,37	1,85	2,25	16
1,51811	1,52949	1,53968	50,72	51,28	51,04	51,69	1,06	1,36	1,70	2,20	17
1,52750	1,53938	1,55029	54,81	55,60	55,19	56,07	1,23	1,52	1,96	2,47	18
1,51525	1,52546	1,53491	59,91	60,49	60,27	60,98	1,21	1,50	1,93	2,43	19

stellte, sowie einige Substanzen, die für andere Zwecke im hiesigen Institut dargestellt worden waren.[1]) Diese sind in den folgenden Tabellen durch ein Sternchen gekennzeichnet.

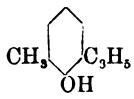
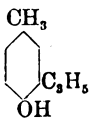
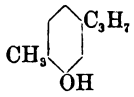
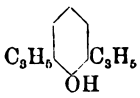
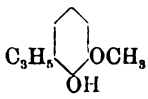
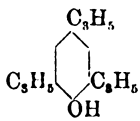
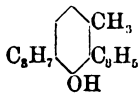
Von einer Beschreibung der einzelnen Präparate kann abgesehen werden; erwähnt zu werden verdient, daß die von Hrn. Claisen mit Hilfe der Mohrschen Wage ermittelten Dichten mit den pyknometrisch ausgeführten Kontrollbestimmungen vorzüglich übereinstimmten, denn die größte Abweichung betrug eine Einheit der dritten Dezimale.

[1]) Auwers und E. Borsche, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1716 (1915).

Digitized by Google

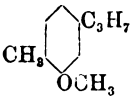
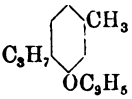
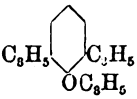
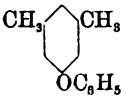
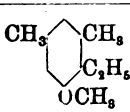
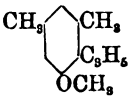
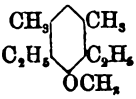
Das Beobachtungsmaterial ist unter Weglassung einiger Verbindungen, die zweckmäßig erst später behandelt werden, in der vorstehenden Tabelle I zusammengestellt. Bei seiner Gewinnung hat mich Hr. Dr. F. Krollpfeiffer mit gewohnter Sorgfalt unterstützt, wofür ich ihm bestens danke.

Tabelle II. *Phenole und Phenoläther.*

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		1,021	1,545	+ 0,21	+ 0,23	+ 16 %	+ 18 %
2		1,000	1,538	+ 0,32	+ 0,32	+ 17 %	+ 18 %
3		1,002	1,541	+ 0,36	+ 0,36	+ 18 %	+ 20 %
4*		0,975	1,521	+ 0,39	+ 0,41	+ 16 %	—
5		0,988	1,540	+ 0,36	+ 0,36	+ 16 %	+ 16 %
6		1,066	1,539	+ 0,43	+ 0,44	+ 22 %	+ 23 %
7		0,974	1,541	+ 0,48	+ 0,49	+ 18 %	+ 21 %
8		0,966	1,526	+ 0,35	+ 0,35	+ 19 %	+ 20 %

Digitized by Google

Tabelle II. *Phenole und Phenoläther* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
9		0,965	1,517	+ 0,30	+ 0,30	+ 15 %	+ 17 %
10		0,972	1,524	+ 0,37	+ 0,42	+ 20 %	+ 23 %
11		0,963	1,524	+ 0,32	+ 0,31	+ 14 %	+ 16 %
12		1,054	1,533	+ 0,43	+ 0,43	+ 21 %	+ 24 %
13*		0,944	1,506	+ 0,51	+ 0,52	+ 21 %	+ 24 %
14		0,935	1,508	+ 0,41	+ 0,41	+ 18 %	+ 19 %
15		0,950	1,523	+ 0,29	+ 0,28	+ 10 %	+ 12 %
16*		0,948	1,514	+ 0,50	+ 0,54	+ 18 %	+ 22 %
17*		0,956	1,515	+ 0,34	+ 0,40	+ 28 %	+ 29 %
18*		0,960	1,524	+ 0,45	+ 0,50	+ 24 %	+ 26 %
19*		0,946	1,513	+ 0,30	+ 0,37	+ 24 %	+ 26 %

Digitized by Google

Die vorstehende Tabelle II enthält in bekannter Form die wesentlichen Ergebnisse der Beobachtungen.

Was das Studium der Literatur erwarten ließ, wird durch die Tabellen bestätigt: die Unterschiede in den Exaltationen bei isomeren Phenolen und deren Äthern halten sich im allgemeinen in so engen Grenzen, daß ihre praktische Verwertung ausgeschlossen ist. Man findet immer

Tabelle III: *Äther*

Nr.	*Methyläther* vom	Formel	Mol.-Gew.	t°	d_4^t	n_α^t	n_D^t
1	Phenol	C_7H_8O	108,06	21,0°	0,9930	1,51240	1,51681
2	o-Kresol	$C_8H_{10}O$	122,08	15,3°	0,9854	1,51447	1,51888
3	m-Kresol			12,85°	0,9784	1,51184	1,51638
4	p-Kresol			19,3°	0,9709	1,50797	1,51237
5	*vic.* o-Xylenol	$C_9H_{12}O$	136,10	39,7°	0,9596	1,50786	1,51197
6	*as.* o-Xylenol			13,7°	0,9744	1,51545	1,51980
7	*vic.* m-Xylenol			13,6°	0,9619	1,50148	1,50533
8	*as.* m-Xylenol			12,85°	0,9696	1,51298	1,51730
9	*sym.* m-Xylenol			15,1°	0,9627	1,51056	1,51485
10	p-Xylenol			12,8°	0,9693	1,51388	1,51818
11	Hemellithenol	$C_{10}H_{14}O$	150,11	22,9°	0,9739	1,51846	1,52272
12	Pseudocumenol			13,9°	0,9690	1,51777	1,52203
13	Mesitol			14,4°	0,9531	1,50161	1,50553
	Äthyläther vom:						
14	Phenol	$C_8H_{10}O$	122,08	13,7°	0,9698	1,50605	1,51026
15	o-Kresol	$C_9H_{12}O$	136,10	13,6°	0,9589	1,50383	1,50791
16	m-Kresol			11,7°	0,9558	1,50507	1,50920
17	p-Kresol			17,6°	0,9509	1,50175	1,50582
18	*vic.* o-Xylenol	$C_{10}H_{14}O$	150,11	15,9°	0,9559	1,50790	1,51187
19	*as.* o-Xylenol			14,95°	0,9545	1,50770	1,51194
20	*vic.* m-Xylenol			13,9°	0,9420	1,49337	1,49694
21	*as.* m-Xylenol			13,95°	0,9487	1,50297	1,50692
22	*sym.* m-Xylenol			15,2°	0,9437	1,50305	1,50705
23	p-Xylenol			12,65°	0,9451	1,50288	1,50699
24	Hemellithenol	$C_{11}H_{16}O$	164,13	22,8°	0,9541	1,51054	1,51461
25	Pseudocumenol			14,95°	0,9460	1,50705	1,51097
26	Mesitol			13,2°	0,9364	1,49489	1,49859

Digitized by Google

wieder die bekannten kleinen Überschüsse des Brechungsvermögens und die etwas beträchtlicheren des Zerstreuungsvermögens, die für Benzolderivate ohne aktive Konjugation typisch sind. Besonders bei den *freien Phenolen* fällt dieser Mangel an erkennbaren Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Konstanten auf.

Ganz ohne Einfluß ist indessen die gegenseitige

methylierter Phenole.

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	Nr.
1,52 969	1,54 070	32,33	32,68	32,57	32,91	0,78	0,92	1,25	1,50	1
1,53 150	1,54 238		37,33		37,60		1,03		1,68	2
1,52 892	1,53 981	36,92	37,43	37,19	37,71	0,85	1,05	1,36	1,71	3
1,52 488	1,53 557		37,48		37,75		1,05		1.70	4
1,52 418	1,53 434		42,27		42,56		1,14		1,84	5
1,53 194	1,54 249		42,15		42,45		1,13		1,84	6
1,51 666	1,52 610	41,52	41,72	41,80	41,99	0,92	1,06	1,48	1,72	7
1,52 967	1,54 023		42,19		42,49		1,15		1,87	8
1,52 695	1,53 730		42,32		42,62		1,14		1,85	9
1,53 057	1,54 106		42,26		42,56		1,15		1,87	10
1,53 470	1,54 520		46,74		47,06		1,22		2,01	11
1,53 433	1,54 455	46,12	46,93	46,42	47,25	0,99	1,25	1,59	2,02	12
1,51 672	1,52 615		46,45		46,76		1,18		1,90	13
1,52 242	1,53 273	36,92	37,40	37,19	37,67	0,85	1,02	1,36	1,65	14
1,51 974	1,52 987		42,02		42,30		1,11		1,82	15
1,52 112	1,53 112	41,52	42,24	41,80	42,53	0,92	1,13	1,48	1,82	16
1,51 749	1,52 793		42,22		42,51		1,12		1,85	17
1,52 361	1,53 342		46,80		47,11		1,22		1,97	18
1,52 363	1,53 330		46,86		47,19		1,23		1,97	19
1,50 780	1,51 666	46,12	46,34	46,42	46,63	0,99	1,15	1,59	1,84	20
1,51 874	1,52 872		46,77		47,08		1,23		2,01	21
1,51 862	1,52 814		47,03		47,34		1,22		1,96	22
1,51 867	1,52 827		46,94		47,27		1,24		1,99	23
1,52 608	1,53 586		51,50		51,84		1,31		2,13	24
1,52 247	1,53 224	50,72	51,64	51,04	51,97	1,06	1,32	1,70	2,14	25
1,50 930	1,51 834		51,11		51,43		1,25		2,03	26

Digitized by Google

Stellung der Substituenten anscheinend nicht, wenigstens nicht bei den *Phenoläthern*, denn die Exaltationen des *Allyläthers* vom *o,o-Diallylphenol* (Nr. 15) sind bemerkenswert niedriger als die des *sym. m-Xylenolallyläthers*, und ähnlich steht es mit dem — nicht in die Tabelle aufgenommenen — *Methyläther* des *vic. m-Xylenols* im Vergleich zu dem isomeren *sym. m-Xylenolderivat.*

Da dies an Regelmäßigkeiten erinnerte, die bei den eingangs genannten Körperklassen beobachtet worden sind, erschien es nicht überflüssig, die *Methyl-* und *Äthyläther* einer größeren Zahl *methylierter Phenole* in möglichst reinem Zustand darzustellen und ihre Konstanten genau zu ermitteln. Ein Teil dieser Bestimmungen ist bereits in anderem Zusammenhang mitgeteilt worden[1]); den Angaben, die dort über Darstellung und Reinigung der Präparate gemacht wurden, ist nichts hinzuzufügen.

Neu sind nur die Äther des *1,2,3-Trimethylphenol-* (5) oder *Hemellithenols* und der *Mesitoläthyläther.*

Der *Hemellithenolmethyläther* siedet bei 226—227°. Das aufangs ölige Destillat erstarrt zu wasserhellen, flachen, schief abgeschnittenen, glänzenden Prismen, die aus Petroläther umkrystallisiert werden können und bei 28—29° schmelzen.

0,1000 g gaben 0,2926 CO_2 und 0,0869 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O$	Gef.
C	80,0	79,8
H	9,4	9,7

Der *Hemellithenoläthyläther* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 237—238°.

0,2300 g gaben 0,6786 CO_2 und 0,2071 H_2O.

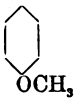
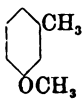
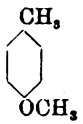
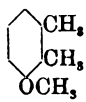
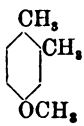
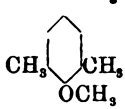
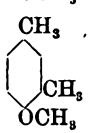
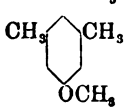
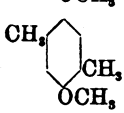
	Ber. für $C_{11}H_{16}O$	Cef.
C	80,4	80,5
H	9,8	10,1

Der *Mesitoläthyläther* ist gleichfalls ein farbloses Öl und siedet bei 217°.

[1]) Diese Annalen **415**, 154 ff. (1918).

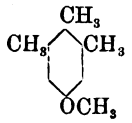
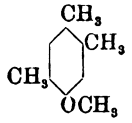
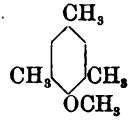
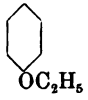
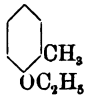
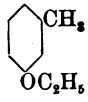
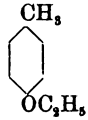
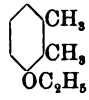
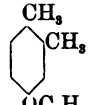
Digitized by Google

Tabelle IV: *Äther methylierter Phenole.*

Nr.	Formel	Siedep.	$d_4^{t^0}$	$n_D^{t^0}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
				A. Methyläther.				
1		154,5°	0,994	1,517	+ 0,32	+ 0,31	+ 18 %	+ 20 %
2		171,5°	0,981	1,517	+ 0,34	+ 0,34	+ 21 %	+ 24 %
3		175°	0,972	1,513	+ 0,42	+ 0,43	+ 24 %	+ 26 %
4		175—176°	0,970	1,512	+ 0,46	+ 0,46	+ 24 %	+ 25 %
5		195°	0,977	1,521	+ 0,55	+ 0,56	+ 24 %	+ 24 %
6		200—201°	0,969	1,517	+ 0,46	+ 0,48	+ 23 %	+ 24 %
7		182°	**0,956**	**1,502**	+ 0,15	+ 0,14	+ 15 %	+ 16 %
8		190—191°	0,963	1,514	+ 0,49	+ 0,51	+ 25 %	+ 26 %
9		195°	0,958	1,513	+ 0,59	+ 0,60	+ 23 %	+ 25 %
10		189—190°	0,963	1,515	+ 0,54	+ 0,56	+ 25 %	+ 26 %

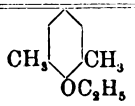
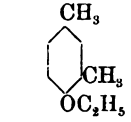
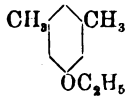
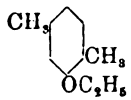
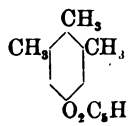
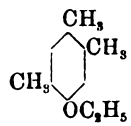
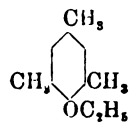
Digitized by Google

Tabelle IV. *Äther methylierter Phenole* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	Siedep.	$d_4^{t^0}$	$n_D^{t^0}$	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
11		226—227°	0,976	1,524	+ 0,41	+ 0,43	+ 23 %	+ 26 %
12		214°	0,964	1,519	+ 0,54	+ 0,55	+ 26 %	+ 27 %
13		203—204°	0,948	1,503	+ 0,22	+ 0,23	+ 19 %	+ 20 %
	B. Äthyläther.							
14		172—173°	0,965	1,507	+ 0,39	+ 0,39	+ 20 %	+ 21 %
15		184°	0,953	1,505	+ 0,37	+ 0,37	+ 21 %	+ 23 %
16		190° bis 190,5°	0,949	1,506	+ 0,53	+ 0,54	+ 23 %	+ 23 %
17		190,5°	0,949	1,505	+ 0,51	+ 0,52	+ 22 %	+ 25 %
18		210°	0,952	1,510	+ 0,45	+ 0,46	+ 23 %	+ 24 %
19		215°	0,950	1,510	+ 0,49	+ 0,51	+ 24 %	+ 24 %

Digitized by Google

Tabelle IV. *Äther methylierter Phenole* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
20		196°	0,937	1,494	+ 0,15	+ 0,14	+ 16 %	+ 16 %
21		202—203°	0,943	1,504	+ 0,43	+ 0,44	+ 24 %	+ 26 %
22		210°	0,939	1,505	+ 0,61	+ 0,61	+ 23 %	+ 23 %
23		202—203°	0,938	1,504	+ 0,55	+ 0,57	+ 25 %	+ 25 %
24		237—238°	0,956	1,516	+ 0,48	+ 0,49	+ 24 %	+ 25 %
25		225—226°	0,942	1,509	+ 0,56	+ 0,57	+ 25 %	+ 26 %
26		217°	0,930	1,496	+ 0,24	+ 0,24	+ 18 %	+ 19 %

0,1488 g gaben 0,4390 CO_2 und 0,1321 H_2O.

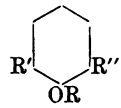
	Ber. für $C_{11}H_{16}O$	Gef.
C	80,4	80,4
H	9,8	9,9

Tabelle III gibt die an diesen Äthern gemachten Bestimmungen wieder, Tabelle IV enthält die Ergebnisse.

Die Zahlen der Tabelle IV zeigen, daß *die Phenoläther mit zwei ortho-Substituenten in jeder Beziehung vor den anderen ausgezeichnet sind*, denn alle hier in Frage

Digitized by Google

kommenden physikalischen Konstanten: *Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex, Molrefraktion und Moldispersion sind bei ihnen niedriger als bei ihren Isomeren*, und zwar sind die Unterschiede so groß, daß man an jeder dieser Konstanten, mit Ausnahme der Dichte, ein o,o-Derivat als solches zu erkennen vermag. Im spezifischen Gewicht stehen ihnen die Verbindungen mit entgegengesetzter Anordnung der Substituenten, d. h. die *sym.*-Derivate, nahe; da jedoch diese Substanzen umgekehrt die höchsten Exaltationen aufweisen, ist eine Verwechselung ausgeschlossen.

Vergleicht man die Zahlen von Tabelle IV genauer miteinander, so findet man, daß diese Sonderstellung der genannten Äther recht eigenartig ist. Daß durch das dichte Zusammenrücken von Substituenten die physikalischen Eigenschaften von Verbindungen charakteristisch beeinflußt werden, ist an sich nicht wunderbar und für verschiedene Körpergruppen nachgewiesen worden. Bemerkenswert ist dagegen die Tatsache, daß die in ihrem Bau so nahe verwandten Äther des *vic. o-Xylenols* (Nr. 5 und 18) und des *vic. m-Xylenols* (Nr. 7 und 20), bei denen nur die Reihenfolge der drei benachbarten Substituenten eine andere ist, nicht ähnliche Eigentümlichkeiten aufweisen. Und noch auffallender erscheint es, daß auch die *freien Phenole* mit zwei *ortho*-Substituenten nach den bisherigen Beobachtungen (vgl. Tabelle II, Nr. 2, 5, 6, 7 und 8) frei von den Besonderheiten ihrer Äther sind. So kann man denn vorläufig nur die Ausnahmestellung der Äther von der Form  als eine empirisch gefundene Tatsache verzeichnen, ohne sie erklären zu können.

Daß die spezifischen Exaltationen bei den *symmetrisch* gebauten Phenoläthern am *höchsten* sind, wurde bereits bemerkt. Diese Tatsache entspricht den Beobachtungen bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und bei den verschiedenen Klassen der hydroaromatischen Verbindungen. Die Unterschiede gegenüber den Isomeren sind

Digitized by Google

jedoch nicht so groß, daß sie praktisch verwertet werden könnten.

Auch im übrigen findet man bei den einfacheren Phenoläthern, namentlich bei den Monomethylderivaten, manche Regelmäßigkeit wieder, die bei den hydroaromatischen Alkoholen festgestellt wurde. Beispielsweise sinkt bei beiden Arten von Verbindungen der Siedepunkt, wenn das Methyl an den sauerstoffhaltigen Substituenten heranrückt, während umgekehrt die Dichte steigt. Aber bei den höheren Homologen verwischen sich diese Gesetzmäßigkeiten, und es treten Widersprüche auf. Denn als ein solcher erscheint z. B., um nur auf eins hinzuweisen, die Tatsache, daß die Annäherung des ersten Alkyls an die Äthergruppe normalerweise die Dichte erhöht, der Zutritt des zweiten aber das Gegenteil bewirkt. Besonders deutlich kommt das gleichzeitige Steigen von Siedepunkt und Dichte mit dem Wegrücken der Methyle von der Äthergruppe bei den dreifach methylierten Verbindungen zum Ausdruck.

Daß die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften bei den hydroaromatischen Substanzen im allgemeinen schärfer ausgeprägt sind als bei den Benzolderivaten, ist leicht verständlich. Denn bei den gesättigten und einfach ungesättigten hydroaromatischen Körpern, auf die sich das eben Gesagte bezieht, bleiben bei einer Verschiebung der Substituenten die Verhältnisse im Molekül im übrigen wesentlich unverändert, der Einfluß der ungleichen Massenverteilung wird also ungetrübt zum Ausdruck kommen. Bei den verwickelter gebauten Abkömmlingen des Benzols wird dagegen dieselbe Ortsveränderung der Substituenten in der Regel gleichzeitig das eigenartige Gleichgewicht, das in der Stammsubstanz vorhanden ist, in verschiedener Weise berühren, so daß die spektrochemischen und sonstigen Konstanten sowohl von der Verteilung der Masse im Molekül, wie von dem Grad der Störung des konjugierten Systems der drei Doppelbindungen abhängen.

Digitized by Google

Tabelle V:

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t
1	*vic.* o-Xylidin	$C_8H_{11}N$	121,13	15,3°	0,9963	1,56 493	1,57 063	1,58 664	1,60 058
2	*vic.* m-Xylidin			14,05°	0,9846	1,55 785	1,56 347	1,57 922	1,59 281
3	*as.* m-Xylidin			14,75°	0,9786	1,55 579	1,56 155	1,57 748	1,59 132
4	*sym.* m-Xylidin			12,1°	0,9791	1,55 622	1,56 179	1,57 761	1,59 140

3. Amine.

Um eine Vorstellung über die spektrochemischen Verhältnisse bei den aromatischen Aminen zu gewinnen, untersuchte man zunächst vier *Xylidine*. Beobachtungen und Ergebnisse sind in den beiden kleinen Tabellen V und VI zusammengestellt.

Wie bei den freien Phenolen ist bei diesen Aminen die Verteilung der Substituenten im Molekül nahezu belanglos für das spektrochemische Verhalten der Körper. Es erschien daher vorläufig zwecklos, die Versuche auf andere Amine auszudehnen. Ein gewisses theoretisches Interesse besitzt nur die Frage, ob etwa von den entsprechenden *tertiären Aminen* die *vic.* m-Derivate wie die analog gebauten Phenoläther durch physikalische Besonderheiten ausgezeichnet sind. Dies soll gelegentlich untersucht werden.

Von den über die Xylidine mitgeteilten Beobachtungen ist bemerkenswert, daß das *vic. o-Xylidin* sich von den Isomeren durch höhere Werte für Dichte und Brechungsindex abhebt; die *ortho* Stellung zweier Methylgruppen macht sich demnach eher geltend als die Nachbarschaft eines Methyls und einer Amidogruppe.

4. Allgemeiner Vergleich der Substituenten.

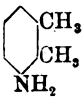
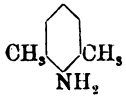
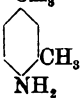
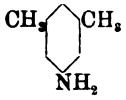
Im Laufe der verschiedenen Arbeiten über die Spektrochemie der Benzolderivate ist allmählich eine

Digitized by Google

V: *Aromatische Amine.*

n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$	Nr.
0 05		39,60		39,93		1,24		2,03	+0,91	+0,97	+0,32	+0,57	1
9 28	38,69	39,65	38,96	39,98	0,92	1,25	1,46	2,03	+0,96	+1,02	+0,33	+0,57	2
9 13		39,77		40,11		1,28		2,08	+1,08	+1,15	+0,36	+0,62	3
9 14		39,78		40,11		1,25		2,05	+1,09	+1,15	+0,33	+0,59	4

Tabelle VI: *Aromatische Amine.*

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1		0,992	1,570	+ 0,75	+ 0,80	+ 35 %	+ 39 %
2		0,979	1,561	+ 0,79	+ 0,84	+ 36 %	+ 39 %
3		0,974	1,559	+ 0,89	+ 0,95	+ 39 %	+ 42 %
4		0,972	1,558	+ 0,90	+ 0,95	+ 36 %	+ 40 %

größere Zahl von *Substituenten* auf ihre optische Wirkung geprüft worden. Ordnet man sie nach dem Maße, in dem sie die ursprünglichen Depressionen des Benzols in mehr und mehr steigende Exaltationen zu verwandeln vermögen, so erhält man das Bild, das die folgende Tabelle VII bietet. Für Alkylderivate sind dabei die Mittelwerte eingesetzt worden, die sich aus den Beobachtungen an Methyl- und Äthylderivaten ableiten.

Digitized by Google

Tabelle VII:

Exaltierende Wirkung verschiedener Substituenten.

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
C_6H_6	− 0,19	− 0,22	+ 6 %	+ 7 %
$C_6H_5 \cdot Cl$	− 0,08	− 0,09	+ 9 %	+ 10 %
$C_6H_5 \cdot Br$	− 0,03	− 0,03	+ 9 %	+ 11 %
$C_6H_5 \cdot J$	+ 0,03	+ 0,03	+ 9 %	+ 10 %
$C_6H_5 \cdot OH$	+ 0,12	+ 0,13	+ 13 %	+ 18 % [1]
$C_6H_5 \cdot Alk$	+ 0,18	+ 0,17	+ 11 %	+ 12 % [2]
$C_6H_5 \cdot O \cdot Alk$	+ 0,35	+ 0,35	+ 19 %	+ 21 %
$C_6H_5 \cdot C(=O)OAlk$	+ 0,43	+ 0,49	+ 26 %	+ 26 % [3]
$C_6H_5 \cdot C(=O)Alk$	+ 0,51	+ 0,57	+ 31 %	+ 33 % [4]
$C_6H_5 \cdot NH_2$	+ 0,87	+ 0,92	+ 35 %	+ 41 % [5]
$C_6H_5 \cdot C(=O)H$	+ 0,99	+ 1,02	+ 45 %	+ 49 % [6]
$C_6H_5 \cdot CH{=}CH_2$	+ 1,10	+ 1,13	+ 45 %	+ 45 % [7]
$C_6H_5(CO_2R)$ [8]	+ 0,43	+ 0,49	+ 26 %	+ 26 %
$C_6H_4(CO_2R) \cdot Br$	+ 0,31	+ 0,31	+ 20 %	+ 21 %
$C_6H_4(CO_2R) \cdot Cl$	+ 0,35	+ 0,35	+ 22 %	+ 23 %
$C_6H_4(CO_2R) \cdot CH_3$	+ 0,49	+ 0,53	+ 27 %	+ 30 % [9]
$C_6H_4(CO_2R) \cdot C(=O)C_2H_5$	+ 0,53	+ 0,55	+ 26 %	+ 29 % [10]
$C_6H_4(CO_2R) \cdot C(=O)OC_2H_5$	+ 0,56	+ 0,58	+ 23 %	+ 28 % [11]
$C_6H_4(CO_2R) \cdot OCH_3$	+ 0,69	+ 0,73	+ 37 %	+ 42 % [12]
$C_6H_4(CO_2R) \cdot C(=O)H$	+ 0,75	+ 0,77	+ 37 %	+ 41 % [13]
$C_6H_4(CO_2R) \cdot OH$	+ 0,84	+ 0,90	+ 56 %	+ 64 % [14]
$C_6H_4(CO_2R) \cdot NH_2$	—	+ 1,73	—	— [15]

[1]) Eisenlohr, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3207 (1911).

[2]) Auwers, diese Annalen **419**, 99 (1919).

[3]) Auwers u. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 36 (1911).

[4]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2765 (1912).

[5]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 216 (1895).

[6]) Auwers u. Eisenlohr, a. a. O., S. 34.

[7]) Dieselben, a. a. O., S. 32.

[8]) R = CH_3 oder C_2H_5. — Die Substitutionsprodukte sind *ortho*-Derivate.

[9]) Auwers, diese Annalen **408**, 252 (1915).

Digitized by Google

Die Wirkung der Substituenten kann auf zwei Ursachen beruhen: entweder können sie durch ihren Eintritt lediglich die optische Neutralisation der Doppelbindungen vermindern und auf diese Weise mittelbar eine Steigerung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens hervorrufen, oder sie können eine aktive Konjugation erzeugen und damit unmittelbar exaltierend wirken.

Das erstere ist allem Anschein nach bei den *Halogenen*, den *Alkylen* und auch beim *Hydroxyl* der Fall. Ob dabei die kleinen Verschiedenheiten in der Wirkung der Halogene auf ihre ungleiche Schwere zurückzuführen sind, bleibt unentschieden. Der geringe Einfluß des Hydroxyls ist bemerkenswert, da dieses Radikal als Endglied einer Konjugation CH:CH·CH:CH·OH oder O:CH·CH:CH·OH bekanntlich die Exaltationen bedeutend steigert[1].) Es ergibt sich daraus, daß man sich die drei Doppelbindungen im Benzolkern nicht in ein konjugiertes System und eine einzelne Doppelbindung zerlegt denken darf, was übrigens auch aus anderen Tatsachen hervorgeht.

Mit den Phenoläthern beginnen die Verbindungen mit unzweifelhaften Exaltationen; man muß daher vom spektrochemischen Standpunkt aus die *Alkoxyle* als ungesättigte Gruppen betrachten, deren Partialvalenzen mit einer Doppelbindung des Kerns eine Art von Konjugation bilden. Daß die Phenoläther eine geringere Reaktionsfähigkeit besitzen als ihre Stammsubstanzen, widerspricht dieser Auffassung nicht, wie bereits an

---

[10]) Auwers u. Heinze, Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 597 (1919).

[11]) Auwers u. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 459 (1913).

[12]) Auwers, diese Annalen **408**, 253 (1915).

[13]) Auwers u. Heinze, Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 595 (1919).

[14]) Auwers, diese Annalen **408**, 253 (1915).

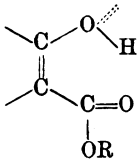
[15]) O. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2476 (1903).

[1]) Auwers, B. **44**, 3514 (1911).

Digitized by Google

anderer Stelle[1]) dargelegt wurde; es genügt, auf die früheren Ausführungen zu verweisen.

Unter den dann folgenden Substituenten fällt die *Amidogruppe* durch ihre starke Wirkung auf. Sieht man in der Höhe der Exaltationen ein Maß für den Grad des Ungesättigtseins der einzelnen Radikale, so muß man die Amidogruppe zu den am stärksten ungesättigten Gruppen rechnen. Das chemische Verhalten der Amine steht damit bekanntlich in Einklang; daß sich aber nicht immer in gleicher Weise chemischer und spektrochemischer Charakter decken, zeigt das Beispiel der aromatischen *Jodverbindungen*, die mit Leichtigkeit Chlor und Sauerstoff anlagern, trotzdem aber optisch als gesättigte Substanzen erscheinen.

Im zweiten Teil der Tabelle VII sind die spezifischen Exaltationen einer Reihe *ortho-substituierter Benzoesäureester* zusammengestellt, um den Einfluß zu zeigen, den verschiedene Substituenten auf Benzolderivate mit einer aktiven Konjugation ausüben. *Halogene* und *Alkyle* sind auch in diesen Verbindungen ziemlich wirkungslos. Auf der anderen Seite steht die *Amidogruppe* hinsichtlich der exaltierenden Wirkung an der Spitze aller bisher untersuchten Radikale. Die *Carboxalkyl-*, *Keto-* und *Aldehyd-*Gruppe spielen ungefähr die gleiche Rolle wie bei den einfachen Substitutionsprodukten. Dagegen ist die Wirkung der *Alkoxyle* und vor allem des *Hydroxyls* sehr viel kräftiger, denn diese Radikale befinden sich jetzt am Ende einer aktuellen Konjugation  und können daher ihre bereits oben erwähnte Wirksamkeit entfalten. Warum im Gegensatz zu den einfachen Phenolen und Phenoläthern bei diesen Verbindungen die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2790 f. (1912).

Digitized by Google

Stammsubstanzen die höheren Exaltationen besitzen, wurde bereits früher[1]) erörtert.

Während die chemische Natur der Substituenten von größtem Einfluß auf ihre spektrochemische Wirkung ist, verhalten sie sich alle gleich, sobald die *Stellung* im Kern in Frage kommt. Mag es sich um fast normale Substanzen oder um Verbindungen mit stark gesteigertem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen handeln, stets weisen nach den bisherigen Versuchen die *ortho-* und *vic.* Derivate die *niedrigsten*, die *para-* und *sym.* Verbindungen die *höchsten* Exaltationen auf; *sym.* Derivate mit stark exaltierenden Substituenten sind allerdings noch nicht untersucht worden; diese Lücke ist noch auszufüllen.

Man kann die Regel auch in der Weise aussprechen, daß man sagt: *mit zunehmender Verteilung der Substituenten wachsen die Exaltationen, mit steigender Annäherung sinken sie.* Die *symmetrisch* gebauten Verbindungen besitzen also eine *höhere* Refraktion — und auch Dispersion, wenn auch da die Unterschiede meist nur gering sind — als die unsymmetrischen. Dies gilt, wie früher gezeigt wurde, auch für die hydroaromatischen Substanzen, also wohl allgemein für cyclische Verbindungen.

Die bisher verbreitete gegenteilige Ansicht, die auch in Eisenlohrs bekanntes Werk[2]) Eingang gefunden hat, ist danach zu berichtigen. Gestützt wurde sie im wesentlichen durch Beobachtungen an aliphatischen Polyhalogenderivaten. Wie die Verhältnisse bei acyclischen Kohlenwasserstoffen liegen, bedarf noch der Untersuchung.

---

[1]) Diese Annalen **408**, 233 f. (1915).

[2]) Spektrochemie org. Verbind. S. 165 f. (1912).

Digitized by Google

III. Über die Spektrochemie mehrkerniger aromatischer Verbindungen und die Konstitution des Naphthalins;

von *Karl v. Auwers* und *Adelheid Frühling*.

1. Naphthalinderivate.

In der Literatur liegen bereits vereinzelte Angaben über die spektrochemischen Konstanten von Naphthalinderivaten vor, die in der Hauptsache von Nasini und Bernheimer[1]), sowie von Perkin sen.[2]) herrühren. Auch hat schon Brühl[3]) versucht, aus dem optischen Verhalten dieser Verbindungen Schlüsse auf die Struktur des Naphthalins zu ziehen. Da aber das bisherige Beobachtungsmaterial verhältnismäßig spärlich ist, und seit Brühls Arbeit die Spektrochemie sich weiter entwickelt hat, auch neue Formeln für das Naphthalin vorgeschlagen worden sind, erschien es nicht überflüssig, das alte Problem einer erneuten Bearbeitung zu unterziehen.

Präparate.

Die erste Aufgabe bestand in der Darstellung von geeigneten Vertretern möglichst vieler Arten von Naphthalinderivaten. Leider bietet die Gewinnung nicht weniger dieser Verbindungen, wenn es sich um größte Reinheit handelt, solche Schwierigkeiten, daß wir auf manche Substanzen vorläufig verzichten und die Ausfüllung der Lücken späteren Untersuchungen vorbehalten mußten. Auch die Schmelzpunktverhältnisse der Abkömmlinge des Naphthalins sind im allgemeinen für spektrochemische Arbeiten nicht günstig, da viele der für diese Zwecke wichtigen Körper so hoch schmelzen, daß sie

[1]) Gazzetta chimica **15**, 77ff. (1885).
[2]) Journ. chem. Soc. **69**, 1231f. (1896).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 353ff. (1887).

Digitized by Google

entweder gar nicht in Betracht kommen, oder nur schwierig untersucht werden können.

Im folgenden geben wir zunächst eine Übersicht über Darstellung und Eigenschaften der von uns untersuchten Substanzen. Für gefällige Überlassung einiger Präparate sind wir der Gesellschaft für Teerverwertung zu Duisburg-Meiderich und Hrn. G. Schroeter zu bestem Dank verpflichtet.

1. Naphthalin.

Es wurde ein gereinigtes käufliches Präparat vom Schmelzp. 79° verwendet. Seine Dichte wurde bei 99,6° zu 0,9641 gefunden. Das stimmt befriedigend mit einer Beobachtung von Perkin[1]) bei 95°, aus der sich $d_4^{99,6} = 0{,}9634$ berechnet.

2. α-Methylnaphthalin.

Das Präparat stammte aus *Duisburg-Meiderich* und ging konstant bei 241—242° (i. D.) über, was den Angaben in der Literatur entspricht.

3. β-Methylnaphthalin.

Dieses Präparat gleicher Herkunft schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol im Einklang mit den Literaturangaben bei 31,5—32,5°.

4. 1,2-Dimethylnaphthalin.

Das von Hrn. G. Schroeter zur Verfügung gestellte Präparat ging unter 22 mm Druck bei 144° über; Schroeter, Lichtenstadt und Irineu[2]) fanden Sp_{15} = 139—140°.

5. 1,6-Dimethylnaphthalin.

Das aus *Duisburg-Meiderich* stammende Präparat besaß den angegebenen Siedepunkt 256°.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **69**, 1195 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **51**, 1601 (1918).

Digitized by Google

6. α-Chlornaphthalin.

Wurde aus α-Naphthylamin nach der Sandmeyerschen Methode dargestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben und dann rektifiziert. Die Angaben über den Siedepunkt dieser Substanz schwanken zwischen 250° und 263°. Wir fanden ihn bei 258° (i. D.), was am besten der Beobachtung von W. A. Kahlbaum[1]) — 259,3° — entspricht.

7. β-Chlornaphthalin.

Ein käufliches Präparat vom richtigen Schmelzp. 56° wurde vor der Untersuchung im Vakuum destilliert. $Sp_{12} = 121—122°$.

8. α-Bromnaphthalin.

Ein käufliches Präparat siedete inkonstant und lieferte bei der Untersuchung unwahrscheinliche Werte. Die Substanz wurde daher aus α-Naphthylamin nach dem Sandmeyerschen Verfahren dargestellt. Dieses Produkt ging bei der richtigen Temperatur 278—279,5° völlig farblos über, doch war seine Dichte etwas geringer als Nasini und Bernheimer[2]) angeben, nämlich $d_4^{20} = 1{,}474$ statt 1,484. Nochmalige Rektifikation, diesmal im Vakuum — $Sp_{20} = 144°$ — änderte wenig an den Eigenschaften des Präparates, denn jetzt wurde $d_4^{20} = 1{,}476$ gefunden. Dagegen stimmte ein käufliches Präparat aus anderer Quelle, das unter 21 mm Druck bei 146—147° siedete, in seiner Dichte — $d_4^{20} = 1{,}483$ — nahezu mit dem der italienischen Forscher überein. Welches Produkt am reinsten gewesen ist, muß dahingestellt bleiben.

9. 1,2-Dichlornaphthalin.

Ein käufliches Präparat vom Schmelzp. 37° wurde im Vakuum rektifiziert. $Sp_{19} = 151—153°$.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 26, 628 (1898).
[2]) a. a. O., S. 85.

Digitized by Google

10. 1,4-Dichlornaphthalin.

Das käufliche Präparat besaß den richtigen Schmelzp. 68° und siedete unter 12 mm Druck bei 147°.

11. α-Naphtholäthyläther.

Wurde aus α-Naphthol, Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge dargestellt und siedete bei 278–280° (i. D.). Die Dichte des Präparates — $d_4^{20} = 1{,}060$ — stimmte mit Perkins[1]) Beobachtungen überein.

12. β-Naphtholäthyläther.

Ein käufliches Präparat von Nerolin, das bei 37° schmolz, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

13. 2,3-Dioxynaphthalindiamyläther.

2,3-Dioxynaphthalin wurde in amylalkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge staubförmigen Natriums und 3 Molg. Amylbromid am Rückflußkühler gekocht. Nach beendeter Umsetzung nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mehrfach mit Natronlauge durch, verjagte nach dem Trocknen den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Bei der zweiten Destillation ging der Äther unter 20 mm Druck bei 229—230° als sehr dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl über.

0,1691 g gaben 0,4955 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{36}O_2$	Gef.
C	79,9	79,9
H	9,4	9,8

14. 2,7-Dioxynaphthalindiamyläther.

Das in analoger Weise bereitete Produkt ging bei der ersten Destillation unter 11 mm Druck zwischen 233° und 241° über und erstarrte zum größten Teil. Zur

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Entfernung öliger Beimengungen verrieb man das Destillat mit eiskaltem Benzin (Siedep. 80—90°) und krystallisierte die Substanz darauf aus demselben Mittel um.

Der Äther bildet feine, lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 75° und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich. Siedep.$_{13}$ 236—237°.

0,1499 g gaben 0,4374 g CO_2 und 0,1299 g H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{28}O_2$	Gef.
C	79,9	79,6
H	9,4	9,7

15. α-Naphthoesäureäthylester.

Wurde aus der Säure durch Kochen mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure gewonnen und siedete bei 310—311° (i. D.). A. W. Hofmann[1]) gibt 309° an.

16. β-Naphthoesäureäthylester.

Der analog dargestellte Ester siedete bei 315—316° (i. D.; — Vieth[2]): 308—309° — und schmolz bei 26°.

17. Naphthalsäurediäthylester.

Aus einer Auflösung von Naphthalsäureanhydrid in Kalilauge fällte man durch absoluten Alkohol das Kaliumsalz der Säure, verwandelte es in das Silbersalz und digerierte dieses mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit überschüssigem Jodäthyl. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz das Präparat bei 58,4—59,5°. Das stimmt mit der Beobachtung von W. Wislicenus und Penndorf[3]) überein, die 59—60° fanden. Dagegen siedete unser Präparat tiefer als das der genannten Autoren, nämlich bei 202—204° unter 11 mm Druck, statt bei 238—239° unter 19 mm Druck.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **1**, 42 (1868).

[2]) Diese Annalen **180**, 320 (1876).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 410 (1912). — Vgl. dort weitere Literaturangaben.

Digitized by Google

18. 6-Methyl-1-naphthoesäuremethylester.

Das Präparat stammte aus *Duisburg-Meiderich* und siedete unter 18 mm Druck bei 176—179°. Weißgerber und Gruber[1]) fanden $Sp_{30} = 183—187°$.

19. 1-Methoxy-2-naphthoesäureäthylester.

Die 1-Oxy-2-naphthoesäure wurde zunächst durch Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat und Natronlauge in ihren *Methyläther* verwandelt, und dieser dann durch Kochen mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure verestert.

Der Ester ist ein farbloses, sehr dickflüssiges Öl, das unter 14 mm Druck bei 184—185° siedet.

0,1501 g gaben 0,4003 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_3$	Gef.
C	73,0	72,8
H	6,1	6,1

20. 3-Methoxy-2-naphthoesäureäthylester.

Diese Substanz wurde in entsprechender Weise aus der 3-Oxy-2-naphthoesäure dargestellt.

Der noch nicht beschriebene *Methyläther* der Säure scheidet sich aus verdünntem Methylalkohol in schwach gelblich gefärbten kleinen Kryställchen ab, die in den meisten organischen Mitteln leicht löslich sind und bei 133—134° schmelzen.

0,3975 g verbrauchten 19,7 ccm $^n/_{10}$ NaOH, statt ber. 19,3 ccm.
0,1077 g Silbersalz lieferten 0,0377 g Ag.

	Ber. für $C_{13}H_9O_3Ag$	Gef.
Ag	34,9	35,0

Der *Ester* der Methyläthersäure ist ein sehr dickflüssiges farbloses Öl, das unter 18 mm Druck bei 208,5° siedet. Bei niedriger Temperatur erstarrt er zu weißen Krystallen, die bei ungefähr + 18° schmelzen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 52, 353 (1919).

Digitized by Google

0,1690 g gaben 0,4520 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_3$	Gef.
C	73,0	73,0
H	6,1	6,2

21. 4-Methoxy-1-naphthalinaldehyd.

Wurde aus α-Naphtholaldehyd durch Kochen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge gewonnen. Das Präparat schmolz bei 32° — Rousset[1]): 34° — und siedete unter 15 mm Druck bei 204—205°; Rousset: Sp_{11} = 200—201°.

22. Acenaphthen.

Ein käufliches Präparat vom richtigen Schmelzp. 95° wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Beobachtungsmaterial.

Von den meisten Substanzen wurde *eine* Reihe von Bestimmungen ausgeführt; nur in vereinzelten Fällen schien es erwünscht, Kontrollbestimmungen nach nochmaliger Reinigung des Präparates oder an einer frischen Probe vorzunehmen. Einzelne dieser Beobachtungsreihen sind in die folgende Tabelle aufgenommen, so besonders die mit α-Bromnaphthalin erhaltenen; andere, die fast identische Werte mit den ursprünglichen lieferten, sind fortgelassen worden.

Um ein sicheres Urteil über die Änderungen zu gewinnen, die die spektrochemischen Konstanten dieser Verbindungen mit steigender *Temperatur* erleiden, haben wir *α-* und *β-Methylnaphthalin* sowie *α-Chlornaphthalin* einmal bei Zimmertemperatur und einmal in der Nähe von 100° untersucht. Das gefundene Anwachsen der Molrefraktion und -dispersion entspricht den Beobachtungen anderer Forscher, namentlich Eijkmans, der eine

[1]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 307 (1897).

Digitized by Google

große Zahl verschiedener Körper innerhalb weiter Temperaturintervalle optisch untersucht hat.

Die Bestimmung der *Brechungsindizes* bei hohen Temperaturen bot in der Regel keine besonderen Schwierigkeiten, nur konnte häufig die Lage der lichtschwachen H_γ-Linie nicht erkannt werden. Vielleicht rührt dies daher, daß sich die schwach gelbliche Färbung mancher Präparate in der Hitze etwas vertiefte.

Zur Bestimmung der *Dichte* hochschmelzender Substanz benutzten wir das Pyknometer und den Thermostaten von Eijkman[1]).

Ergebnisse.

Aus den in Tabelle I zusammengestellten Beobachtungen sind in bekannter Weise die für Vergleichszwecke wichtigen und charakteristischen Konstanten der einzelnen Verbindungen berechnet worden, die in Tabelle II vereinigt sind. Außer unseren eigenen Beobachtungen ist auch eine Reihe von Werten aufgenommen worden, die sich aus zuverlässigen Bestimmungen anderer Forscher ableiten.

Da, wie bemerkt, die Temperatur einen gewissen Einfluß auf die Molrefraktion und damit auch auf die spezifischen Exaltationen ausübt, sind in der letzten Spalte unter $E\Sigma\beta^0$ die Werte für die Erhöhung des spezifischen Brechungsvermögens, die sich für Zimmertemperatur ergeben würden, angegeben. Es sind dies natürlich nur Näherungswerte, doch sind sie für Vergleiche hinreichend genau und hierfür geeigneter, als die bei wechselnden Temperaturen erhaltenen ursprünglichen $E\Sigma$-Werte.

Bei der Dispersion konnte von dieser Umrechnung abgesehen werden, da das Zerstreuungsvermögen sich mit der Temperatur weniger ändert, und man daher die unmittelbar erhaltenen Werte ohne allzu große Fehler für die Vergleiche benutzen kann:

[1]) Rec. trav. chim. **13**, 24 f. (1894)

Digitized by Google

Tabelle I:

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t
1	Naphthalin	$C_{10}H_8$	128.06	99,6°	0,9641	1,57509	1,58269
2	1-Methylnaphthalin . . .	$C_{10}H_{10}$	142,08	13,6°	1,0248	1,61300	1,62124
				99,2°	0,9656	1,57353	1,58077
3	2-Methylnaphthalin . . .	$C_{10}H_{10}$	142,08	39,9°	0,9939	1,59499	1,60263
				99,4°	0,9491	1,56724	1,57426
4	1,2-Dimethylnaphthalin . .	$C_{11}H_{12}$	156,10	16,35°	1,0219	1,61014	1,61795
5	1,6-Dimethylnaphthalin . .	$C_{11}H_{12}$	156,10	16,3°	1,0049	1,60119	1,60886
6	1-Chlornaphthalin	$C_{10}H_7Cl$	162,51	21,6°	1,1906	1,62365	1,63184
				96,9°	1,1291	1,59077	1,59893
7	2-Chlornaphthalin	$C_{10}H_7Cl$	162,51	70,7°	1,1377	1,60015	1,60787
8	1-Bromnaphthalin	$C_{10}H_7Br$	206,97	18,2°	1,4773	1,64973	1,65835
				19,5°	1,4745	1,64949	1,65804
				19,5°	1,4833	1,64957	1,65812
9	1,2-Dichlornaphthalin. . .	$C_{10}H_6Cl_2$	196,96	48,5°	1,3147	1,62571	1,63375
10	1,4-Dichlornaphthalin . .	$C_{10}H_6Cl_2$	196,96	75,9°	1,2997	1,61508	1,62282
11	1-Naphtholäthyläther . . .	$C_{12}H_{12}O$	172,10	15,7°	1,0643	1,59600	1,60351
12	2-Naphtholäthyläther . . .	$C_{12}H_{12}O$	172,10	47,3°	1,0413	1,58602	1,59324
13	2,3-Dioxynaphthalindiamyl-äther	$C_{20}H_{28}O_2$	300,22	19,5°	0,9919	1,54057	1,54621
				19,2°	0,9913	1,54002	1,54559
14	2,7-Dioxynaphthalindiamyl-äther	$C_{20}H_{28}O_2$	300,22	99,6°	0,9335	1,51043	1,51547
15	1-Naphthoesäureäthylester .	$C_{13}H_{12}O{\cdot}O''$	200,10	14,7°	1,1270	1,58914	1,59660
16	2-Naphthoesäureäthylester .	$C_{13}H_{12}O{\cdot}O''$	200,10	22,7°	1,1143	1,58756	1,59513
17	Naphthalsäurediäthylester .	$C_{16}H_{16}O_2O_2''$	272,13	70,0°	1,1399	1,55245	1,55863
18	6-Methyl-1-naphthoesäure-methylester	$C_{13}H_{12}O{\cdot}O''$	200,11	15,3°	1,1400	1,60027	1,60813
19	1-Methoxy-2-naphthoesäure-äthylester	$C_{14}H_{14}O_2O''$	230,11	17,7°	1,1486	1,58180	1,58923
20	3-Methoxy-2-naphthoesäure-äthylester	$C_{14}H_{14}O_2O''$	230,11	17,7°	1,1616	1,59336	1,60090
21	4-Methoxy-1-naphthalin-aldehyd	$C_{12}H_{10}O{\cdot}O''$	186,06	43,7°	1,1829	1,64151	1,65299
				39,3°	1,1879	1,64356	1,65514
22	Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	154,08	99,2°	1,0242	1,59877	1,60658

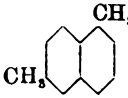
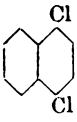
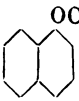
Digitized by Google

I: *Naphthalinderivate.*

	n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$	Nr.
269	1,60378	1,62295	41,30	43,90	41,64	44,37	1,12	1,77	1,80	2,94	+2,60	+2,73	+0,65	+1,14	1
124	1,64329	1,66372	45,89	48,26	46,26	48,78	1,19	1,89	1,91	3,15	+2,37	+2,52	+0,70	+1,24	2
077	1,60159	1,62067		48,52		49,02		1,93		3,21	+2,63	+2,76	+0,74	+1,30	
263	1,62395	1,64284	45,89	48,57	46,26	49,08	1,19	1,90	1,91	3,11	+2,68	+2,82	+0,71	+1,20	3
426	1,59454	—		48,92		49,42		1,91		—	+3,03	+3,16	+0,72	—	
795	1,63945	1,65976	50,49	52,97	50,88	53,52	1,26	2,03	2,03	3,41	+2,48	+2,64	+0,77	+1,38	4
886	1,63021	1,64958	50,49	53,23	50,88	53,78	1,26	2,05	2,03	3,40	+2,74	+2,90	+0,79	+1,37	5
184	1,65456	1,67521	46,14	48,17	46,51	48,68	1,20	1,89	1,94	3,13	+2,03	+2,17	+0,69	+1,19	6
899	1,62020	—		48,62		49,17		1,95		—	+2,48	+2,66	+0,75	—	
787	1,62966	—	46,14	48,88	46,51	49,38	1,20	1,92	1,94	—	+2,74	+2,87	+0,72	—	7
836	1,68241	1,70447	48,89	51,08	49,29	51,62	1,30	2,01	2,09	3,34	+2,19	+2,33	+0,71	+1,25	8
804	1,68202	1,70402		51,17		51,70		2,00		3,33	+2,28	+2,41	+0,70	+1,24	
812	1,68202	1,70394		50,87		51,40		1,98		3,30	+1,98	+2,11	+0,68	+1,21	
375	1,65620	1,67720	50,98	53,01	51,38	53,56	1,29	2,04	2,08	3,42	+2,03	+2,18	+0,75	+1,34	9
282	1,64541	1,66589	50,98	52,89	51,38	53,43	1,29	2,08	2,08	3,45	+1,97	+2,05	+0,79	+1,37	10
351	1,62501	1,64508	52,13	55,02	52,52	55,58	1,27	2,15	2,05	3,61	+2,89	+3,06	+0,88	+1,56	11
324	1,61409	1,63312	52,13	55,47	52,52	56,02	1,27	2,14	2,05	3,57	+3,34	+3,50	+0,87	+1,52	12
621	1,56187	—	90,55	95,05	91,11	95,87	1,85	3,09	—	—	+4,50	+4,76	+1,24	—	13
455	1,56129	—		95,02		95,84		3,09	—	—	+4,47	+4,73	+1,24	—	
154	1,53068	—	90,55	96,26	91,11	97,06	1,85	3,19	—	—	+5,71	+5,95	+1,34	—	14
966	1,61774	1,63770	56,73	59,85	57,15	60,46	1,36	2,34	2,18	3,94	+3,12	+3,31	+0,98	+1,76	15
951	1,61649	1,63543	56,73	60,40	57,15	61,03	1,36	2,39	2,18	3,93	+3,67	+3,88	+1,03	+1,75	16
586	1,57648	1,59319	72,17	76,33	72,66	77,04	1,59	2,73	2,56	4,59	+4,16	+4,38	+1,14	+2,03	17
081	1,63056	—	56,73	60,07	57,15	60,71	1,36	2,43	—	—	+3,34	+3,56	+1,07	—	18
892	1,60964	1,62908	62,97	66,84	63,41	67,54	1,44	2,59	2,31	4,36	+3,87	+4,13	+1,15	+2,05	19
009	1,62243	1,64306	62,97	67,16	63,41	67,85	1,44	2,64	2,31	4,48	+4,19	+4,44	+1,20	+2,17	20
529	1,68748	—	52,14	56,78	52,53	57,59	1,28	3,18	—	—	+4,64	+5,06	+1,90	—	21
551	1,68972	—		56,69		57,49		3,17		—	+4,55	+4,96	+1,89	—	
906	1,62838	—	48,31	51,39	48,68	51,92	1,22	2,03	—	—	+3,08	+3,24	+0,81	—	22

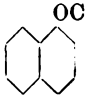
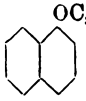
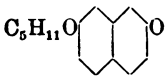
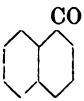
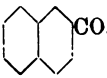
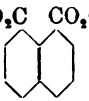
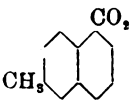
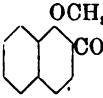
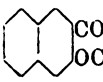
Digitized by Google

Tabelle II: *Naphthalinderivate.*

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
1		99,6°	+2,03	+2,13	+58%	+63%	1,036	1,619	+1,9
		98,4°	+2,08	+2,18	+60%	—	1,035	1,618	
2		13,6°	+1,67	+1,77	+59%	+65%	1,019	1,618	+1,8
		99,2°	+1,85	+1,94	+62%	+68%	—	—	
3		39,9°	+1,89	+1,98	+60%	+63%	1,012	1,612	+1,9
		99,5°	+2,13	+2,22	+61%	—	—	—	
4		16,35°	+1,59	+1,69	+61%	+68%	1,019	1,616	+1,7
		16,4°	+1,60	+1,72	+63%	—	1,015	1,614	
5		16,3°	+1,76	+1,86	+63%	+67%	1,002	1,607	+1,9
6		21,6°	+1,25	+1,34	+58%	+61%	1,192	1,633	+1,3
		96,9°	+1,53	+1,64	+63%	—	—	—	
7		70,7°	+1,69	+1,77	+60%	—	1,188	1,631	+1,6
8		18,2°	+1,06	+1,13	+55%	+60%	1,475	1,658	+1,1
		19,5°	+1,10	+1,16	+54%	+59%	1,474	1,658	
		19,5°	+0,96	+1,02	+52%	+58%	1,483	1,658	
		16,5°	+0,91	+0,99	+53%	—	1,484	1,659	
9		48,5°	+1,03	+1,11	+58%	+64%	1,349	1,646	+1,0
10		75,9°	+0,97	+1,04	+61%	+66%	1,361	1,648	+0,8
11		13,9°	+1,75	+1,87	+69%	—	1,090	1,621	+1,9

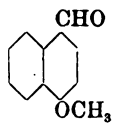
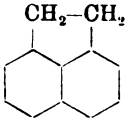
Digitized by Google

Tabelle II: *Naphthalinderivate* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	d_4^{20}	nD^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
11a		15,7°	+1,68	+1,78	+ 69%	+76%	1,060	1,602	+1,8
		32,3°	+1,78	+1,88	+ 70%	+77%	1,060	1,601	
11b		18,4°	+1,62	+1,72	+ 69%	—	1,043	1,592	+1,7
12		47,3°	+1,94	+2,03	+ 69%	+74%	1,066	1,606	+1,9
		36,0°	+1,86	+1,95	+ 68%	+73%	1,065	1,605	
13		19,2°	+1,49	+1,58	+ 67%	—	0,991	1,545	+1,6
14		99,6°	+1,90	+1,98	+ 72%	—	1,001	1,551	+1,7
15		14,7°	+1,56	+1,65	+ 72%	+81%	1,122	1,594	+1,7
		57,5°	+1,65	+1,76	+ 75%	+83%	—	—	
16		22,7°	+1,83	+1,94	+ 76%	+80%	1,117	1,596	+1,9
		57,0°	+2,00	+2,12	+ 79%	—	—	—	
17		70,0°	+1,53	+1,61	+ 72%	+79%	1,195	1,581	+1,4
18		15,3°	+1,67	+1,78	+ 79%	—	1,135	1,606	+1,8
19		17,6°	+1,68	+1,78	+ 80%	+89%	1,146	1,588	+1,8
20		17,7°	+1,82	+1,93	+ 83%	+94%	1,159	1,560	+1,9

Digitized by Google

Tabelle II: *Naphthalinderivate* (Fortsetzung).

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	d_4^{20}	nD^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
21		43,7°	+2,49	+2,72	+148%	—	1,207	1,664	+2,6
		39,3°	+2,45	+2,66	+148%	—	1,207	1,664	
22		99,2°	+2,00	+2,10	+ 66%	—	1,103	1,642	+1,9

Überblickt man die Zahlen der Tabelle, so fällt zunächst zweierlei auf: die im allgemeinen herrschende *Einförmigkeit der spezifischen Exaltationen* und die im Verhältnis zu dem stark gesteigerten Brechungsvermögen *mäßige Erhöhung der Dispersion.* Namentlich im Vergleich mit den einkernigen Benzolderivaten treten diese beiden Eigentümlichkeiten deutlich hervor, und es bewahrheitet sich hier von neuem die alte Regel, daß jede typische Körperklasse auch ein typisches spektrochemisches Verhalten zeigt.

Gleichartigkeit der $E\Sigma$-Werte bedeutet, daß die Substituenten in der Naphthalinreihe im großen und ganzen optisch einen geringen Einfluß ausüben. Merkwürdigerweise machen hiervon gerade die *Halogene* eine Ausnahme, die sich bei den Benzolabkömmlingen spektrochemisch ähnlich indifferent verhalten wie Alkyle. Die Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens der halogenierten Naphthaline sind z. T. nur etwa halb so groß wie das der Stammsubstanz, während das Zerstreuungsvermögen auch bei diesen Substanzen ziemlich unverändert bleibt.

Übrigens kehrt dieselbe Erscheinung beim *Acenaphthen*, dem tricyclischen Naphthalinderivat, wieder, denn

Digitized by Google

aus Beobachtungen von Crompton und Smyth[1]) leiten sich folgende Werte ab[2]):

	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Acenaphthen	+ 1,64	+ 1,72	+ 64 %
3-Chloracenaphthen	+ 1,26	+ 1,33	+ 55 %
3-Bromacenaphthen	+ 1,26	+ 1,34	+ 61 %
3-Jodacenaphthen	+ 0,87	+ 0,93	+ 55 %

Ob *stark ungesättigte Seitenketten*, wie die Aldehydgruppe oder Vinyl, die spektrochemischen Konstanten des Naphthalins kräftig zu beeinflussen vermögen, ist vorläufig fraglich, da bis jetzt von derartigen Derivaten nur der *4-Methoxynaphthalin-aldehyd-(1)* untersucht wurde und dessen optisches Verhalten nicht ganz klar ist, da neben einer mäßigen Steigerung der Exaltation des Brechungsvermögens eine sehr bedeutende der Dispersion steht. Zum Vergleich sei bemerkt, daß der Anisaldehyd doppelt so hohe Exaltationen sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen hat als der Benzaldehyd.

Vergleicht man das *Brechungsvermögen* der einzelnen Verbindungen, so findet man, daß, abgesehen vom Methoxynaphthalinaldehyd, keine einzige höhere Exaltationen besitzt als das Naphthalin selber; Substituenten im Naphthalinmolekül wirken also in der Regel *deprimierend*, während für Benzolderivate die umgekehrte Regel gilt.

Hinsichtlich des *Zerstreuungsvermögens* ist die Tatsache bemerkenswert, daß es unter Umständen gesteigert wird, während gleichzeitig die Exaltationen der Refraktion sinken. Namentlich bei den Säureestern tritt dies zutage; eine Erscheinung, die in dieser ausgeprägten Form vorläufig ohne Analogie dasteht. Ebenso auffällig ist es, daß bei den Halogenderivaten des Naphthalins die Dispersion sich kaum verändert, obwohl die Exaltationen des Brechungsvermögens stark herabgehen. Refraktion und Dispersion erscheinen somit bei den Naphthalinderivaten unabhängiger voneinander als in anderen Körpergruppen.

---

[1]) Journ. chem. Soc. **103**, 1302 (1913).

[2]) Vgl. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2993 (1913).

Digitized by Google

Da die Substituenten, soweit sie bisher daraufhin geprüft sind, nur eine geringe Wirkung auf die spektrochemischen Eigenschaften des Stammkörpers haben, macht sich naturgemäß auch ein Einfluß ihrer *Stellung* nur wenig bemerkbar. Immerhin sind die Exaltationen des Brechungsvermögens bei den β-Derivaten durchschnittlich um ein kleines höher als bei den α-Verbindungen; α-ständige Substituenten wirken also etwas stärker deprimierend.

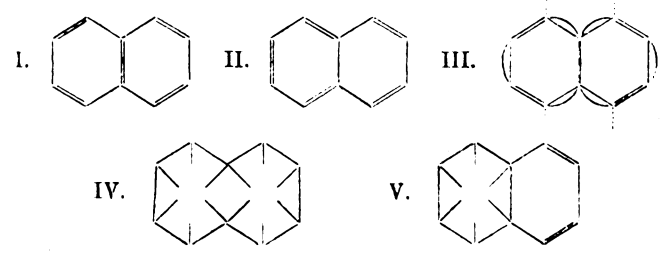
Ob es bei Biderivaten einen wesentlichen Unterschied macht, ob die Substituenten *auf beide Kerne verteilt* sind, oder sich *in einem* befinden, läßt sich noch nicht sagen, da es noch nicht möglich war, passende Paare von Isomeren hierfür herzustellen. Es soll versucht werden diese Lücke auszufüllen.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß sich das *Acenaphthen* in seinen optischen Konstanten vollkommen den Mono- und Dialkylnaphthalinen anschließt. Die Regel, daß die Bildung eines *gesättigten Ringes* den spektrochemischen Charakter nicht ändert, gilt also auch in diesem Fall.

Konstitution des Naphthalins.

Es fragt sich nun, was sich an Aufklärung über den Bau des Naphthalinmoleküls aus den vorstehenden Feststellungen gewinnen läßt.

Sieht man von den im Laufe der Zeit aufgestellten, aber ohne wesentliche Bedeutung gebliebenen Formeln mit Parabindungen und von räumlichen Symbolen ab, so kommen folgende Formelbilder in Betracht.



Digitized by Google

Das erste Schema, die alte Erlenmeyersche Formel, kann in doppelter Weise aufgefaßt werden. Man kann in ihm einen Ausdruck dafür sehen, daß jede Hälfte des Naphthalinmoleküls ein echt aromatisches Ringsystem von Benzolcharakter darstellt. Diese lange Zeit übliche Anschauung wird jedoch bekanntlich trotz mancher scharfsinniger Verteidigungsversuche den chemischen Tatsachen nicht in ausreichendem Maße gerecht. Vom spektrochemischen Standpunkt aus ist sie völlig unhaltbar, denn die hohen Exaltationen sämtlicher Naphthalinverbindungen zeigen unzweideutig an, daß in ihren Molekülen der für das Benzol typische Ausgleich der Valenzen nicht stattfindet, das Naphthalin vielmehr ein stark ungesättigtes Gebilde ist. Das beweist auch die optische Wirkung der Substituenten. Befänden sich alle fünf Doppelbindungen des Naphthalins in irgendeinem benzolähnlichen Zustand der Neutralisation, so müßten Substituenten durch Störung dieses Gleichgewichts exaltierend wirken, während, wie gezeigt, das Gegenteil der Fall ist.

Nimmt man dagegen an, daß die Doppelbindung in der Mitte nicht zu den beiden Paaren der anderen Doppelbindungen in gleichartiger Beziehung steht, sondern nur mit einem von ihnen zu einem in sich geschlossenem System zusammentritt, dann bleiben zwei Doppelbindungen übrig, die sich als solche chemisch wie optisch betätigen können, und das Naphthalin wird zu einem Benzol mit zweifach ungesättigter cyclischer Seitenkette.

Diese Überlegung führt, wie man sieht, im Grunde zu der gleichen Auffassung, die Harries[1]) und Willstätter[2]) durch die Formel V zum Ausdruck bringen wollen. Chemisch wird sich zwischen der Erlenmeyerschen Formel in der eben gegebenen Deutung und dem

[1]) Diese Annalen **343**, 337 (1905).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3430 (1911); **45**, 1481 (1912); **46**, 530 (1913).

Digitized by Google

Harries-Willstätterschen Symbol schwerlich eine Entscheidung treffen lassen; aus spektrochemischen Gründen muß man aber das neue Schema ablehnen. Es ist vor einiger Zeit dargelegt worden[1]), daß die Baeyersche „zentrische" Benzolformel nicht imstande sei, das optische Verhalten der Benzolderivate zu erklären; insbesondere lasse sie nicht verstehen, warum das spektrochemisch normale Benzol durch Zutritt ungesättigter Seitenketten in Verbindungen mit teilweise hohen Exaltationen verwandelt werde. Das gilt auch für die gemischte Naphthalinformel. Das *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol* besitzt normales Brechungsvermögen und eine mäßig erhöhte Dispersion. Die Angliederung eines Ringsystems mit zentrischen Valenzen sollte an diesem Zustand nichts ändern, da hierdurch keine neuen Konjugationen geschaffen werden; die tatsächlich vorhandenen hohen Exaltationen des Naphthalins sind demnach unvereinbar mit jenem Schema. Aber auch die optische Wirkung von Substituenten widerspricht ihm. Treten an die Enden des konjugierten Systems im Dihydrobenzol Alkyle, so entstehen Substanzen, wie beispielsweise das *α*-Terpinen, deren Brechungs- und Zerstreuungsvermögen erheblich gesteigert ist. In einem nach der gemischten Formel gebauten Naphthalin müßten also *α*-Substituenten in der olefinischen Molekülhälfte die Exaltationen erhöhen. Die gleiche Wirkung müßten sie aber, wie oben dargelegt, auch in der aromatischen Hälfte ausüben, während in Wirklichkeit Substitution im Naphthalin regelmäßig ein Sinken der Exaltationen zur Folge hat.

Bevor wir untersuchen, wieweit demgegenüber die Erlenmeyersche Formel in der oben gegebenen zweiten Auffassung vom spektrochemischen Gesichtspunkt aus haltbar ist, seien erst noch die anderen Symbole daraufhin untersucht.

Die Thielesche Formel (III) scheidet aus denselben Gründen aus wie die Erlenmeyersche in ihrer ursprüng-

[1]) Auwers, diese Annalen **415**, 139 (1918).

Digitized by Google

lichen Bedeutung. Denn die Annahme von vier Affinitätsresten an den α-ständigen Kohlenstoffatomen des im übrigen in sich ausgeglichenen Systems genügt nicht, um die hohen Exaltationen der Naphthalinderivate zu erklären, und ebensowenig ist die optische Wirkung der Substituenten mit diesem Schema in Einklang zu bringen.

Nicht ganz so klar liegen die Dinge bei dem von Bamberger vorgeschlagenen Symbol IV. Wie sich ein solches eigenartiges Gebilde ohne geschlossene Sechsringe optisch verhalten wird, läßt sich nicht voraussagen; auch kommt es darauf an, welche Vorstellungen man mit der Anordnung der Valenzen in dieser Formel verbindet. Nach Bambergers Auffassung, die wohl im allgemeinen von den Chemikern geteilt wird, soll damit ein Zustand ausgedrückt oder angedeutet werden, der zwar nicht dem des Benzols völlig entspricht, aber ihm ähnelt, also in letzter Linie gleichfalls auf einer weitgehenden Neutralisation der überschüssigen Valenzen beruht. Dann ist aber das spektrochemische Verhalten des Naphthalins unverständlich, denn Zustände, die im Benzol und Naphthalin nur wenig dem Grad nach verschieden sein sollen, dürften nicht eine so tiefgehende optische Verschiedenheit bedingen. Auch mit anderen Ansichten über den Sättigungsgrad der Valenzen im Bambergerschen Naphthalin fällt es schwer die spektrochemischen Beobachtungen in eine befriedigende Übereinstimmung zu bringen, und so darf man es, ganz abgesehen von den chemischen Einwänden, die dagegen erhoben worden sind, zum mindesten als unwahrscheinlich bezeichnen.

Formel II kann zunächst als Phase von I aufgefaßt werden, doch ist dies nicht üblich, da die Verteidiger des Erlenmeyerschen Schemas gerade auf die feste Lage der mittleren Doppelbindung Wert legen und aus ihr die Besonderheiten der Naphthalinabkömmlinge im Vergleich zu den einkernigen Benzolderivaten ableiten wollen. Aber auch wenn man dementsprechend von dieser Auffassung absieht, kann man diesem Symbol

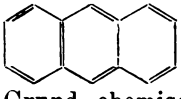
Digitized by Google

eine doppelte Bedeutung beilegen. Einmal kann man damit, und zwar deutlicher als mit Formel I, ausdrücken, daß im Naphthalin ein Benzolkern und ein hydroaromatischer Ring miteinander verkoppelt sind. Andererseits kann man aber bei dieser Schreibweise die fünf Doppelbindungen als ein einheitliches, zusammengehöriges System betrachten, das eine mehrfach gehäufte Konjugation darstellt.

Es fragt sich, welche der beiden Auffassungen sich den spektrochemischen Tatsachen besser anpaßt.

Eine fortlaufende Kette von fünf konjugierten Doppelbindungen würde in einem *acyclischen* Molekül außerordentlich hohe Exaltationen erzeugen. Daß diese durch Ringschluß stark herabgesetzt werden würden, unterliegt nach der kürzlich festgestellten allgemeinen Regel keinem Zweifel, doch läßt sich das vermutliche Maß der Erniedrigung nicht voraussagen, da die Verhältnisse, wie seinerzeit dargelegt wurde, im einzelnen sehr verschieden sind. An sich wären also die bei Naphthalinderivaten beobachteten Exaltationen mit dem angenommenen Zustand im Naphthalinmolekül verträglich.

Zu dem gleichen Schluß führt ein Vergleich mit dem *Anthracen.* Es ist vor kurzem[1]) gezeigt worden, daß aus spektrochemischen Gründen die alte Formel mit der Parabindung für diesen Kohlenwasserstoff durch das Schema



zu ersetzen ist, das bereits früher auf Grund chemischer Tatsachen von verschiedenen Seiten empfohlen worden ist. Nun sind beim *ms-Amylanthracen* folgende spezifische Exaltationen festgestellt worden:

$$E\Sigma_\alpha = +3{,}36 \qquad E\Sigma_D = +3{,}64 \qquad E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +172\,\%.$$

Jene chinoide Anthracenformel ist aus dem gleichfalls chinoiden Symbol II für das Naphthalin durch Anlagerung eines Benzolkerns hervorgegangen, wodurch

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 941 (1920).

Digitized by Google

neue Konjugationen geschaffen werden. Nach Analogien ist es denkbar, daß hierdurch die Steigerung der Exaltationen, die allerdings für das Zerstreuungsvermögen auffallend stark ist, bewirkt wird.

Auch der optische Einfluß, den Substituenten im Naphthalin ausüben, steht nicht im Widerspruch mit Formel II, denn in dem infolge Ringschlusses partiell neutralisierten System fortlaufender Konjugationen werden eintretende Radikale in bekannter Weise eine Doppelrolle spielen: als „störende Substituenten" wirken sie deprimierend, gleichzeitig aber durch Verminderung der optischen Neutralisation exaltierend. Je nach der Natur des Substituenten wird, wie in ähnlichen Fällen, die Resultante beider Wirkungen positiv oder negativ sein; im allgemeinen wird man aber nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß erwarten dürfen, wie es tatsächlich der Fall ist.

Somit läßt sich vom spektrochemischen Standpunkt aus gegen dieses Schema nichts Wesentliches einwenden. Aber auch aus *chemischen* Gründen kann man es verteidigen. Nach der eben durchgeführten Betrachtungsweise stellt die Formel II ein einheitliches *hydroaromatisches* Gebilde dar, dessen Doppelbindungen aber keinen rein olefinischen Charakter haben, sondern sich infolge ihrer partiellen Neutralisation in einem Zwischenzustand befinden, der sich bis zu einem gewissen Grade dem aromatischen nähert. Dadurch kann die besondere chemische Natur des Naphthalins bedingt sein.

Es ist seinerzeit gezeigt worden, daß jeder Typus ungesättigter cyclischer Verbindungen seine spektrochemische Eigenart besitzt, und in optischer Beziehung zwischen olefinischen und hydroaromatischen Substanzen einerseits, aromatischen andererseits keine scharfe Scheidung besteht, sondern die einzelnen Typen durch Übergänge miteinander verbunden sind. Nicht anders steht es in chemischer Beziehung. Je nach dem Maß, in dem ein Ausgleich der Valenzen aller zum Ringe zusammen-

Digitized by Google

geschlossener Atome stattfindet, wird das System mehr aliphatischen oder mehr aromatischen Charakter besitzen, und es ist nur eine Folge der Unvollkommenheit unserer heutigen Formeln, daß diese Unterschiede in den üblichen Bildern nicht zum Ausdruck kommen. Die Abkömmlinge des Thiophens sind bekanntlich „aromatischer" als die Furfuranderivate, und wie bicyclische Oxyverbindungen in ihrer chemischen Natur bald dem typisch aromatischen Phenol, bald dem weniger aromatischen Naphthol gleichen, haben die systematischen Untersuchungen von Zincke und Fries gelehrt.

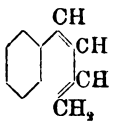
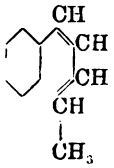
Wieweit die Chemie des Naphthalins mit der Auffassung des Körpers als eines einheitlichen hydroaromatischen Systems von mittlerer Valenzneutralisation im Einklang steht, soll hier nicht im einzelnen untersucht werden. Bemerkt sei nur, daß diese Anschauung wohl am ersten die interessante, von Willstätter festgestellte Tatsache verstehen läßt, daß man bei der katalytischen Hydrierung des Naphthalins nicht *Tetrahydronaphthalin* als Zwischenprodukt nachweisen kann, sondern sofort das Endprodukt, das *Dekahydroderivat*, erhält. Aber auch die Ergebnisse von Bambergers grundlegenden Forschungen vertragen sich mit der besprochenen Formel, denn wenn ein Naphthalinderivat unter bestimmten Bedingungen vier Atome Wasserstoff aufgenommen hat, dann können die noch vorhandenen drei Doppelbindungen sich vollkommener neutralisieren, und es entsteht somit ein echtes Benzolderivat. Ebenso versteht man ohne weiteres, daß jedes beliebige Derivat eines so gebauten Naphthalins, obwohl es keinen Benzolkern vorgebildet enthält, doch durch oxydativen Abbau in Abkömmlinge des Benzols übergeführt werden kann.

Es bleibt noch zu prüfen, wie sich Formel I und II zu den Tatsachen verhalten, wenn man in ihnen eine Vereinigung von Benzolkern mit olefinischer Seitenkette, nur in verschiedener Schreibweise, erblickt.

Ein derartiges Naphthalin und seine Homologen

Digitized by Google

kann man sich durch Ringschluß aus den Kohlenwasserstoffen der Reihe des *1-Phenylbutadiens* entstanden denken. Für diese Körper haben sich die nachstehenden spezifischen Exaltationen ergeben:[1])

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 3,51	+ 3,69	+ 110 %	+ 130 %
	+ 3,17	+ 3,37	+ 119 %	+ 141 %

Daß diese hohen Exaltationen auf annähernd die Hälfte herabsinken, wenn die Seitenkette sich zum Ring schließt, entspricht der mehrfach erwähnten Gesetzmäßigkeit; die durchschnittlichen Exaltationen der Naphthalinderivate widersprechen also dieser Auffassung seiner Struktur nicht.

Substituenten sollten das spektrochemische Verhalten eines derartigen unsymmetrischen Naphthalins verschieden beeinflussen, je nachdem sie in die aromatische oder in die olefinische Hälfte des Moleküls eintreten. Im ersteren Fall sollten sie durch Verminderung der Neutralisation im Benzolkern die Exaltationen der Stammsubstanz steigern, wobei von Alkylen, Halogenen, Hydroxyl und Alkoxyl eine geringe, von ungesättigten Substituenten eine stärkere Wirkung zu erwarten wäre. Im anderen Fall wird dagegen ihr Einfluß in der Regel entgegengesetzt sein, da sie sowohl in α- wie in β-Stellung aktive Konjugationen stören. Nur wenn durch das eingetretene Radikal, etwa eine Aldehydgruppe, eine neue, besonders wirksame

[1]) Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 54f. (1911).

Digitized by Google

Konjugation geschaffen wird, wäre mit einer Erhöhung der ursprünglichen Exaltationen zu rechnen.

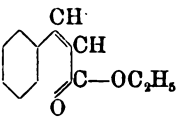
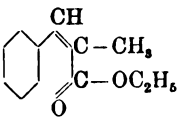
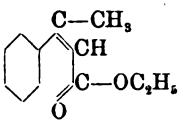
Nun hat sich ergeben, daß Substitution im Naphthalin im allgemeinen eine Herabsetzung der Exaltationen zur Folge hat. Will man diese Tatsache mit der gemischten Naphthalinformel in Einklang bringen, so muß man daraus schließen, daß die Substitution in der Regel im olefinischen Teil des Moleküls erfolgt und auf vorhergehender Addition beruht. Diese Annahme leuchtet ohne weiteres ein, zumal eine Anlagerung an den Enden der olefinischen Konjugation gleichzeitig die vorherrschende Neigung zur Bildung von α-Derivaten erklärt.

Auch die Tatsache, daß die Exaltationen der α-Verbindungen im allgemeinen, wenn auch nur wenig, niedriger sind als die der β-Isomeren, spricht zugunsten dieser Auffassung. Denn nach Analogien darf man vermuten, daß die beiden Konjugationen, die aus je einer olefinischen und einer Kern-Doppelbindung gebildet werden, in erster Linie die starken Exaltationen hervorrufen, die Konjugation der beiden Äthylendoppelbindungen dagegen weniger wirksam ist. Daher wird eine Störung der ersteren durch einen α-Substituenten sich stärker bemerkbar machen als eine solche der zweiten, wie sie durch ein β-ständiges Radikal verursacht wird. Am deutlichsten treten diese Unterschiede bei den Halogenderivaten hervor; das $\alpha_1\alpha_2$-Dichlornaphthalin ist unter allen bisher untersuchten Naphthalinderivaten dasjenige, das die niedrigsten Exaltationen aufweist.

Zu demselben Ergebnis kommt man, wenn man als Ursache des gesteigerten Brechungs- und Zerstreuungsvermögens der Naphthalinverbindungen die gehäufte Konjugation ansieht, die sich aus den beiden olefinischen Doppelbindungen und einer des Benzolkerns zusammensetzt, und unter diesem Gesichtspunkt die Naphthalinderivate mit den *Zimtsäureestern* vergleicht. Denn auch in diesen Estern übt ein dem Benzolkern benachbarter

Digitized by Google

Substituent eine kräftigere Wirkung aus als ein entfernterer, wie die folgende kleine Tabelle zeigt:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1,94	+ 2,08	+ 95 %	+ 108 %
	+ 1,60	+ 1,72	+ 72 %	+ 81 %
	+ 1,22	+ 1,30	+ 57 %	+ 64 %

Allerdings tritt die Analogie nur im Brechungsvermögen zu Tage, da die Dispersion der Naphthalinderivate, wie bereits oben betont wurde, im allgemeinen sehr gleichförmig ist und sich sogar in entgegengesetztem Sinn wie das Brechungsvermögen ändern kann.

Die Zulässigkeit der gemischten Naphthalinformel würde sich spektrochemisch am sichersten durch die Untersuchung solcher Derivate prüfen lassen, die optisch wirksame Substituenten in beiden Hälften des Moleküls enthalten. Theoretisch verlangt jene Formel, daß die Umwandlung eines beliebigen Monoderivates in ein Biderivat mit derart verteilten Substituenten eine Steigerung der Exaltationen zur Folge habe, oder, was auf dasselbe herauskommt, daß von isomeren Biderivaten dasjenige, bei dem die Substituenten sich in beiden Hälften des Moleküls befinden, ein größeres Brechungsvermögen besitzen soll. Leider sind brauchbare Verbindungen dieser Art schwer zu beschaffen. Bei den beiden bisher untersuchten Körperpaaren, dem *1,2-* und *1,6-Dimethylnaphthalin* (Tab. II, Nr. 4 und 5) sowie dem *2,3-* und *2,7-Dioxynaphthalindiamyläther* (Nr. 13 und 14) besteht zwar

Digitized by Google

das erwartete Verhältnis, doch sind die Unterschiede, da es sich um schwach wirkende Substituenten handelt, so gering, daß man ihnen keine Bedeutung beilegen darf. Daß der *Naphthalsäurediäthylester* (Nr. 17) im Brechungsvermögen etwas geringere Exaltationen aufweist als der *α-Naphthoesäureäthylester* (Nr. 15), entspricht nicht der oben aufgestellten Forderung, da jedoch bei aromatischen *ortho*-Verbindungen in mehrfacher Hinsicht physikalische Anomalien festgestellt worden sind, und *peri*-Derivate den *ortho*-Körpern im allgemeinen sehr ähneln, darf man auch aus dieser vereinzelten Beobachtung vorläufig keine bestimmten Schlüsse ziehen.

Daß in chemischer Beziehung eine aromatisch-olefinische Mischformel des Naphthalins ziemlich weitgehenden Ansprüchen genügt, ist bereits von anderer Seite dargelegt worden. Ebenso hat schon Willstätter dem Einwand, daß eine derartige Formel mehr Isomere voraussehen lasse, als tatsächlich gefunden wurden, durch die einleuchtende Annahme vorgebeugt, daß jedes Substitutionsprodukt nur in einer der beiden denkbaren Formen beständig sei. Andererseits läßt sich manche Tatsache, in der man ein Argument für die gemischte Formel erblicken könnte, zwanglos auch mit der Vorstellung vereinigen, daß das Naphthalin ein einheitliches hydroaromatisches System darstellt. Wenn z. B. zwei Moleküle Ozon an Naphthalin angelagert und damit zwei Doppelbindungen ausgeschaltet sind, wird ein Diozonid mit einem Benzolkern entstehen, mag der Anfangszustand des Moleküls so oder so beschaffen gewesen sein. Harries selber hat auch nur in vorsichtiger Weise die Bildung dieses Diozonids zugunsten des gemischten Schemas verwertet. Endlich darf nicht übersehen werden, daß nicht alle chemischen Eigenschaften des Naphthalins durch dieses Symbol am besten erklärt werden[1]); beispielsweise sollte die katalytische Hydrierung eines aromatisch-

[1]) Vgl. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1899 (1913).

Digitized by Google

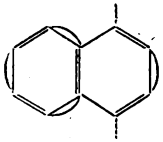
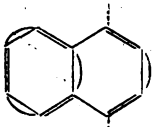
olefinischen Naphthalins mit Notwendigkeit, wie die des α-Dihydronaphthalins, zunächst zum Tetrahydroderivat führen, was, wie bemerkt, nach Willstätter nicht der Fall ist.

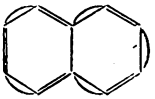
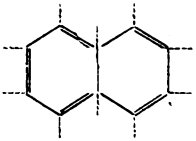
Faßt man das Ergebnis der vorstehenden Betrachtungen zusammen, so kann man sagen, daß die vollkommen symmetrischen Formeln I — in der ursprünglichen Erlenmeyerschen Auffassung — III und IV, sowie die gemischte Formel V mit den spektrochemischen Tatsachen nicht vereinbar sind, zwischen Symbol I, wenn man es als Benzol mit cyclischer ungesättigter Seitenkette ansieht, und Formel II als Ausdruck eines hydroaromatischen Gebildes auf Grund der bisherigen optischen Beobachtungen aber eine Wahl noch nicht möglich ist. Auch aus chemischen Gründen dürften heute diese beiden Formeln den Vorzug vor den übrigen verdienen. Eine Entscheidung zwischen ihnen könnte vielleicht am ersten, wie bereits angedeutet, durch spektrochemische Untersuchung geeigneter isomerer Biderivate herbeigeführt werden, und es sollen daher Versuche in dieser Richtung angestellt werden. Auch eine *thermochemische* Lösung des Problems wäre denkbar; allerdings ist es fraglich, ob bei dem großen Molekulargewicht der Naphthalinderivate die zu erwartenden geringen Unterschiede der Verbrennungswärmen isomerer Verbindungen die Fehlergrenzen der Bestimmungen übersteigen. Vorversuche hierüber wären erwünscht.[1])

[1]) Nachdem diese Arbeit schon niedergeschrieben war, erschienen die wichtigen Arbeiten von Fajans und v. Steiger, Ber. d. d. chem. Ges. 53, 643, 666 (1920), über die Energie der Atombindungen in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ohne an dieser Stelle auf ihren Inhalt näher einzugehen, bemerken wir nur, daß die Annahme lauter vollkommen gleichwertiger Kohlenstoffbindungen in allen aromatischen Kohlenwasserstoffen den tatsächlich vorhandenen chemischen und physikalischen Verschiedenheiten der einzelnen Verbindungen nicht Rechnung trägt. Ebenso läßt die Vorstellung, daß der Kohlenstoff in den aromatischen Kohlenwasserstoffen dreiwertig sei, sich nicht

Digitized by Google

Zum Schluß möchten wir jedoch betonen, daß es uns zweifelhaft erscheint, ob die beiden zuletzt besprochenen Formeln überhaupt in ihrer wesentlichen Bedeutung verschieden voneinander sind. Stellt man sich auf den Boden der Thieleschen Theorie von den Partialvalenzen, so nehmen jene beiden Symbole etwa folgende Gestalt an:

I.  IIa. 

oder IIb.  oder IIc. 

Formel I läßt klar erkennen, daß in einem so gebauten Naphthalin die eine Molekülhälfte ein Benzolkern, die andere ein olefinisches konjugiertes System ist. Aber Schema II in der Schreibweise a bedeutet dasselbe, und wenn man entgegen der früheren Ansicht die Möglichkeit zuläßt, daß die Doppelbindungen im Naphthalin wie im Benzol oszillieren können, so werden die Symbole I und IIa gleich. Will man daher zum Ausdruck bringen, daß das Naphthalin ein einheitliches hydroaromatisches System darstellt, so muß man Formel IIb wählen oder noch besser IIc, da letztere Schreibweise keinen Zweifel darüber läßt, daß im Naphthalin ein Gebilde von niedrigerem Sättigungsgrad vorliegt als im Benzol.

Nun darf man aber auch zwischen den Symbolen I und IIc keinen schroffen Gegensatz erblicken. Der in der ersten Formel vorhandene Benzolkern befindet sich keineswegs in dem gleichen Sättigungszustand wie etwa

ohne weiteres mit der Tatsache vereinigen, daß diese Verbindungen einen recht ungleichen Sättigungsgrad besitzen, und ihre Derivate zum Teil sogar zu den stärkst ungesättigten Verbindungen gehören, die wir kennen.

Digitized by Google

das Benzol selber, denn durch die beiden aktiven Konjugationen, die er mit der olefinischen Hälfte des Moleküls bildet, wird der vollkommene Ausgleich der Partialvalenzen, wie er im Benzol besteht, unmöglich gemacht. Auch in einem Naphthalin vom Schema I sind demnach *beide* Molekülhälften ungesättigt, wenn auch in verschiedenem Maße. Umgekehrt dürfen die gleichförmigen Kreisbögen und Punktreihen der Formeln IIb und IIc nicht zu der Vorstellung verleiten, daß der Grad der Sättigung oder Nichtsättigung im Naphthalinmolekül an allen Kohlenstoffatomen derselbe sei, vielmehr werden sich auch in einem derartigen Naphthalin die beiden Molekülhälften im Sättigungsgrad unterscheiden können. Die Formeln I und IIb oder IIc drücken daher nur Idealzustände aus, von denen die Wirklichkeit mehr oder weniger abweicht.

Dies gilt natürlich ähnlich auch für andere Strukturbilder. Beispielsweise ändert jeder Substituent den im Benzol herrschenden Sättigungszustand, ohne daß wir dies mit unseren heutigen Formeln zur Anschauung bringen können. In manchen Fällen können die spektrochemischen Konstanten einen Maßstab für den Grad der Veränderung abgeben, wie bei den homologen Benzolkohlenwasserstoffen das Anwachsen der Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen mit zunehmender Zahl der Alkyle anzeigt. In anderen Fällen besteht diese Beziehung aber nicht, denn die große Reaktionsfähigkeit der Phenole beispielsweise findet in ihrem spektrochemischen Verhalten keine Erklärung.

Die Mannigfaltigkeit der organischen, namentlich der cyclischen Verbindungen läßt sich nicht in ein paar starre Formelbilder einzwängen, die nur Grundtypen darstellen können. Das ist in weiten Kreisen erkannt worden und hat zu den verschiedenen Bemühungen geführt, unsere alten Symbole durch Zerlegung und Zersplitterung der Einzelvalenzen weiter aufzulösen. Wir wollen hier nicht erörtern, wieweit diese Bestrebungen

Digitized by Google

Erfolg gehabt haben oder noch versprechen, sondern nur betonen, daß durch diese Entwicklung der Streit um bestimmte Formeln vielfach an Bedeutung verloren hat. Wenn man der Ansicht ist, daß die gesamten chemischen und physikalischen Eigenschaften der ungesättigten cyclischen Substanzen in hohem Maß von dem Grade der Neutralisation abhängen, der ihren Doppelbindungen eigen ist, und daß es in dieser Beziehung keine scharf voneinander geschiedenen Körpergruppen gibt, sondern allmähliche Übergänge zwischen ihnen bestehen, dann kommt man zu der Überzeugung, daß sich entscheidende Beweise für Formeln wie I und IIb oder IIc voraussichtlich überhaupt nicht werden erbringen lassen, weil sich eben das Naphthalin und seine Derivate vermutlich nicht in diesen Grenzzuständen befinden. Wohl aber wird sich ermitteln lassen, ob sich der allgemeine Charakter dieser Verbindungen mehr dem einen oder dem anderen Zustand nähert, d. h. ob das Naphthalin mehr ein unsymmetrisches aromatisch-olefinisches oder ein symmetrisches hydroaromatisches Gebilde ist. Diesem Ziele sollen die in Aussicht gestellten weiteren Versuche dienen.

2. Verbindungen mit zwei Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung.

Im folgenden berichten wir über einige Untersuchungsreihen, die als Vorstudien für die spektrochemische Erforschung komplizierterer aromatischer Verbindungen dienen sollen. Es handelt sich dabei um Körper, in deren Molekülen zwei Benzolkerne in verschiedener Weise: teils durch eine gesättigte, teils durch eine ungesättigte Kette, teils durch unmittelbare Bindung miteinander verknüpft sind.

Präparate.

1. Diphenylmethan.

Ein Präparat aus der Sammlung wurde vor der Untersuchung im Vakuum destilliert. Es siedete unter

Digitized by Google

16 mm Druck bei 133—135°. Der Schmelzpunkt lag, wie angegeben, bei 26—27°.

2. *p-Methyldiphenylmethan.*

Das Sammlungspräparat wurde gleichfalls durch Vakuumdestillation gereinigt. $Sp_{16} = 144°$.

3. *m-Methylstilben.*

Stilben und p-Methylstilben sind wegen ihrer über 100° liegenden Schmelzpunkte für spektrochemische Untersuchungen wenig geeignet. Da *meta*-Derivate vielfach niedriger schmelzen als ihre Isomeren, wurde das noch nicht bekannte *m-Methylstilben* dargestellt, das in der Tat genügend tief schmolz.

Man kondensierte zunächst m-Tolylaldehyd mit Magnesiumbenzylchlorid und rektifizierte das entstandene Carbinol im Vakuum, wobei es bereits z. T. Wasser abspaltete. Zur völligen Überführung in das Methylstilben wurde das Produkt nochmals über Kaliumbisulfat im Vakuum destilliert. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist aber gering, da viel Dibenzyl entsteht.

Zweckmäßiger wendet man das Verfahren von Anschütz[1]) zur Darstellung von Stilbenen an, das auf der Destillation von Zimtsäurearylestern beruht.

Den hierzu erforderlichen *Zimtsäure-m-kresylester* gewinnt man in guter Ausbeute aus Zimtsäurechlorid und etwas mehr als der berechneten Menge m-Kresol. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Salzsäure; durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt. Man schüttelt die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mehrfach mit dünner Natronlauge durch, trocknet über Chlorcalcium und verdampft dann den Äther. Der Ester scheidet sich dabei in weißen Nadeln aus, die bei 65° schmelzen und die reine Substanz darstellen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1945 (1885).

Digitized by Google

0,2349 g gaben 0,6854 CO_2 und 0,1246 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gef.
C	80,6	79,6
H	5,9	5,9

Destilliert man den Ester langsam unter gewöhnlichem Druck, so spaltet sich Kohlendioxyd ab, und *m-Methylstilben* geht über. Das Rohprodukt ist orangerot gefärbt; nochmalige Destillation, diesmal unter vermindertem Druck, liefert den reinen Körper.

Die Verbindung scheidet sich aus Alkohol in kleinen, weißen, derben Krystallen ab, schmilzt bei 52,5—53,5° und siedet unter 30 mm Druck bei 206—207°. Sie ist spielend leicht löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig, mäßig in kaltem Methylalkohol.

0,1513 g gaben 0,5140 CO_2 und 0,1002 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}$	Gef.
C	92,7	92,7
H	7,3	7,4

4. Diphenyl.

Ein Präparat aus der Sammlung, das den richtigen Schmelzp. 70,5° zeigte, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

5. o,o-Biphenoldiäthyläther.

o,o-Biphenol wurde durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Jodäthyl in den Diäthyläther übergeführt. Das in üblicher Weise gereinigte Produkt siedete unter 14 mm Druck konstant bei 167—168° und erstarrte zu einer Krystallmasse, enthielt aber anscheinend noch etwas Biphenol. Es wurde daher aus stark alkalischer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben, nochmals im Vakuum destilliert und zum Schluß mit eiskaltem Methylalkohol verrieben. Das Präparat schmolz bei 34—36°; Gattermann[1]) gibt 36—37° an.

[1]) Diese Annalen **357**, 383 (1907).

Digitized by Google

6. Biphenylenoxyd.

Es wurde ein Präparat der *Duisburg-Meiderich*schen Werke benutzt, das bei 81—82° schmolz. Fast den gleichen Schmelzp. (80—81°) gibt Graebe[1]) an, während Krämer und Weißgerber[2]) ihn bei 86—87° fanden.

7. 9-Methylfluoren.

Da wir nach der ursprünglichen Vorschrift, die W. Wislicenus[3]) für die Darstellung des *Fluorenoxalesters* gegeben hat, sehr schlechte Ausbeuten erhielten, arbeiteten wir auf Rat von Hrn. Wislicenus später nach folgendem verbesserten Verfahren:[4])

Man löste 4 g Kalium in ganz absolutem Alkohol, versetzte in der Kälte mit einer wasserfreien Lösung von 14,5 g Oxalester in 30 g Äther und fügte nach $^1/_4$ Stunde 14 g Fluoren in 100 g absolutem Äther hinzu. Fast augenblicklich entstand ein gelber Niederschlag der Kaliumverbindung. Das Ganze wurde mit Wasser durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Eindampfen der zuvor getrockneten ätherischen Lösung erstarrte der Rückstand im Exsiccator krystallinisch und wurde zum Schluß noch mit Schwerbenzin verrieben.

Die Methylierung des Esters geschah nach der Vorschrift von W. Wislicenus und Densch[5]). Unter 15 mm Druck siedete der *Methylfluorenoxalester* bei 208—210°; die genannten Autoren fanden $Sp_{12} = 210—215°$.

Das durch Kochen mit Natronlauge aus dem Ester entstandene *Methylfluoren* trieb man zuerst mit Wasserdampf über und rektifizierte es darauf im Vakuum.

---

[1]) Diese Annalen **174**, 192 (1907); Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1876 (1896).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1663 (1901).

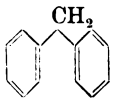
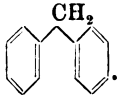
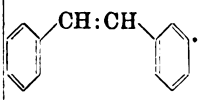
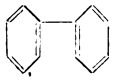
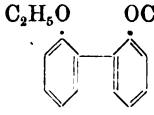
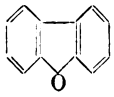
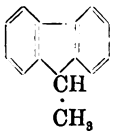
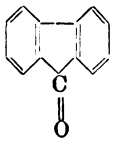
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 771 (1900).

[4]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2785 (1913).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 762 (1902).

Digitized by Google

Tabelle III: *Verbindungen mit zwei*

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t
1		$C_{13}H_{12}$	168,10	20,0°	1,0060	1,57145	1,57683	1,59183
2		$C_{14}H_{14}$	182,11	19,3°	0,9978	1,56579	1,57103	1,58571
3		$C_{15}H_{14}$	194,11	60,5°	0,9891	1,62501	1,63628	1,66982
4		$C_{12}H_{10}$	154,08	77,1°	0,9896	1,58112	1,58822	1,60760
5		$C_{16}H_{18}O_2$	242,14	47,4°	1,0430	1,55479	1,56022	1,57603
6		$C_{12}H_8O$	168,06	99,3°	1,0886	1,59964	1,60794	1,63273
7		$C_{14}H_{12}$	180,10	66,2°	1,0263	1,60233	1,61009	1,63189
8		$C_{13}H_8O$	180,06	99,4°	1,1300	1,62715	1,63687	—

Unter 16 mm Druck ging es bei 141—144° über, während W. Wislicenus und Mocker[1]) den höheren Siedepunkt 154—156° unter 15 mm Druck beobachteten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2780 (1913).

Digitized by Google

Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung.

n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	EM_β-M_α	EM_γ-M_α	Nr.
1,60483	54,59	54,94	55,03	55,36	1,42	1,59	2,28	2,60	+0,35	+0,33	+0,17	+0,32	1
1,59804	59,19	59,52	59,65	59,97	1,49	1,71	2,40	2,75	+0,33	+0,32	+0,22	+0,35	2
—	63,29	69,38	63,80	70,38	1,66	3,92	2,65	—	+6,09	+6,58	+2,26	—	3
1,62538	49,99	51,90	50,41	52,41	1,35	1,91	2,17	3,17	+1,91	+2,00	+0,56	+1,00	4
1,59014	71,66	74,49	72,17	75,09	1,66	2,34	2,66	3,87	+2,83	+2,92	+0,68	+1,21	5
1,65367	49,45	52,79	49,86	53,38	1,32	2,33	2,13	3,77	+3,34	+3,52	+1,01	+1,64	6
—	57,00	60,22	57,45	60,85	1,45	2,37	2,34	—	+3,22	+3,40	+0,92	—	7
—	52,41	56,49	52,84	57,19	1,39	—	2,24	—	+4,08	+4,35	—	—	8

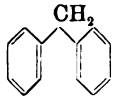
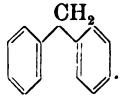
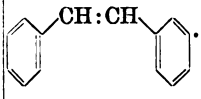
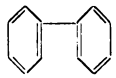
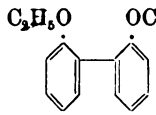
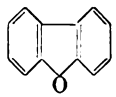
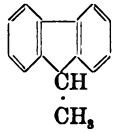
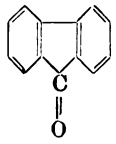
Den Schmelzpunkt fanden wir wie diese Autoren bei 45°.

8. *Fluorenon.*

Es wurde ein käufliches Präparat vom Schmelzp. 82—83° verwendet.

Digitized by Google

Tabelle IV: *Verbindungen mit zwei Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung.*

Nr.	Formel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_a	$E\Sigma_\gamma$-Σ_a	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
1		20°	+0,21	+0,20	+ 12 %	+ 14 %	1,006	1,577	
		26°	+0,29	—	+ 14 %	—	1,006	*1,572*[1]	+ 0,3
		99°	+0,48	—	+ 15 %	+ 18 %	—	—[2]	
2		19,3°	+0,18	+0,18	+ 15 %	+ 15 %	0,997	1,571	+ 0,2
3		60,5°	+3,14	+3,39	+136%	—	1,026	1,655	+ 3,1
4		77,1°	+1,24	+1,30	+ 41 %	+ 46 %	1,041	1,614	
		73,0°	+1,20	—	+ 41 %	—	1,040	*1,606*[1]	+ 1,5
		99,0°	+1,25	—	+ 43 %	+ 47 %	—	—[2]	
5		47,4°	+1,17	+1,21	+ 41 %	+ 45 %	1,069	1,573	+ 1,1
6		99,3°	+1,99	+2,10	+ 77 %	+ 77 %	1,168	1,644	+ 1,9
7		66,2°	+1,79	+1,89	+ 63 %	—	1,070	1,631	+ 1,7
8		99,4°	+2,27	+2,42	—	—	1,217	1,673	+ 2,2

[1]) Aus Beobachtungen von Eijkman, Rec. trav. chim. **12**, 185 (1893). — Die *cursiv* gedruckten Zahlen in der vorletzten Spalte sind Werte von n_{Hc}^{20}.

[2]) Aus Beobachtungen von Perkin sen., Journ. chem. Soc. **69**, 1230 (1896).

Digitized by Google

Beobachtungsmaterial und Ergebnisse.

Tabelle III gibt einen Überblick über das Beobachtungsmaterial, aus dem dann die in Tabelle IV zusammengestellten charakteristischen Konstanten der einzelnen Verbindungen berechnet sind. Da die meisten Bestimmungen bei höherer Temperatur ausgeführt werden mußten, geben wir, wie bei den Naphthalinderivaten (Tabelle II), in der letzten Spalte für die Zwecke der Vergleichung die ungefähren Werte der spezifischen Exaltationen des Brechungsvermögens bei Zimmertemperatur. Auch sind zur Kontrolle in die Tabelle einige Werte aufgenommen worden, die sich aus Beobachtungen von Eijkman und Perkin sen. ableiten.

Daß das *Diphenylmethan* (Nr. 1) sich spektrochemisch wie ein Kohlenwasserstoff der Benzolreihe verhält, ist selbstverständlich, da die beiden Kerne keine Konjugation miteinander bilden können. Dies gilt auch für das *Dibenzyl*[1]) und das *Triphenylmethan*[2]). Wird aber die Kette zwischen den beiden Ringen ungesättigt, wie im *Methylstilben* (Nr. 3), so treten sehr starke Exaltationen auf, da im Molekül dieser Substanz die Äthylenbindung mit je einer Doppelbindung der beiden Kerne eine gehäufte Konjugation bildet. Die Exaltationen sind ungefähr ebenso hoch wie die der Phenylbutadiene $C_6H_5—CH=CH—CH=CH·R$. Da das konjugierte System in diesem Kohlenwasserstoffe nur einmal gestört ist, im Methylstilben dagegen zweimal, hätte man nach Analogien etwas geringere Überschüsse erwarten sollen, indessen sind bei dem verschiedenartigen Bau der verglichenen Körper derartige Abweichungen nicht auffällig.

Auch die Exaltationen des *Diphenyls* (Nr. 4) und seines *o,o-Diäthoxyderivates* (Nr. 5) erscheinen reichlich hoch, denn die Konjugation, die durch die unmittelbare

---

[1]) Eijkman, a. a. O.
[2]) Perkin, a. a. O.

Digitized by Google

Verknüpfung der beiden Benzolkerne entstanden ist, ist zweifach gestört, wie es beispielsweise auch bei den α-Alkylstyrolen, $C_6H_5-\underset{\dot{R}}{C}=CH_2$ der Fall ist; bei diesen beträgt aber die Exaltation im Brechungsvermögen nur etwa + 0,7 und im Zerstreuungsvermögen ungefähr 30 %. Es scheint also, als ob nicht nur eine aktuelle Konjugation im Diphenyl und seinen Derivaten optisch wirksam ist, sondern auch die anderen Doppelbindungen einen gewissen Einfluß ausüben. Im Hinblick darauf, daß das Diphenyl auch bei der *Hydrierung* und *Ozonisierung* ein eigenartiges Verhalten zeigt, dürfte sich eine etwas eingehendere Untersuchung dieser Körpergruppe lohnen.

Während die bisher besprochenen Verbindungen in ihrem spektrochemischen Verhalten im wesentlichen den bekannten Regeln gehorchen, tun dies die letzten drei Körper der Tabelle nicht in gleichem Maße und bieten daher besonderes Interesse.

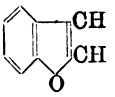
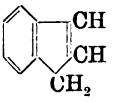
In der ersten dieser drei Mitteilungen und einer früheren Arbeit ist gezeigt worden, daß die Bildung eines gesättigten Ringes im allgemeinen optisch bedeutungslos ist, und der Zusammenschluß einer ungesättigten offenen Kette zum Ring ebenso regelmäßig zu einer Verminderung oder gar Aufhebung der ursprünglichen Exaltationen führt. Kleine Abweichungen von dieser Grundregel konnten durch Spannungsverhältnisse oder die Wirkung störender Substituenten zwanglos gedeutet werden.

Nach dieser Gesetzmäßigkeit wäre zu erwarten, daß beim Übergang des Diphenyls in die tricyclischen Verbindungen *Diphenylenoxyd* (Nr. 6) und *Fluoren* die Exaltationen der Stammsubstanz unverändert blieben oder — im Hinblick auf das spektrochemische Verhalten des Furans und Cyclopentadiens — gar sinken würden. In Wirklichkeit sind aber die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen beim Diphenylenoxyd und

Digitized by Google

9-Methylfluoren (Nr. 7), das an Stelle des zu hoch schmelzenden Fluorens untersucht wurde, bedeutend höher als beim Diphenyl. Auch das *Fluorenon* (Nr. 8) besitzt unerwartet hohe Exaltationen, denn die Doppelbindung des Carbonyls reicht zu ihrer Erklärung nicht aus, da sie nur eine gekreuzte Konjugation schafft, diese aber optisch meist wenig wirksam sind.

Noch bemerkenswerter erscheint das Verhalten der drei Körper, wenn man sie mit dem *Cumaron* und *Inden* vergleicht, für die sich folgende spezifische Exaltationen ergeben haben:

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 0,55	+ 0,59	+ 31 %	+ 35 %
	+ 0,85	+ 0,90	+ 32 %	+ 35 %

Wenn die Angliederung eines weiteren Ringes an diese Gebilde eine so gewaltige Steigerung der Exaltationen, namentlich des Brechungsvermögens, hervorruft, so bedeutet dies vom spektrochemischen Standpunkt aus, daß in den Molekülen dieser tricyclischen Verbindungen nicht, wie die Formeln vortäuschen, zwei echte Benzolkerne vorhanden sind. Die Doppelbindungen der beiden äußeren Ringe befinden sich nicht mehr im Zustande optischer Neutralisation, sondern haben mehr oder weniger olefinischen Charakter angenommen, ähnlich wie es im Naphthalin und Anthracen der Fall ist.

Daß der Ringschluß tatsächlich die Natur der Doppelbindungen tiefgreifend verändert hat, lehrt auch ein chemischer Vergleich des Diphenylmethans mit dem Fluoren. Obwohl sich in beiden Körpern eine Methylengruppe zwischen zwei Benzolringen befindet, ist sie im

Digitized by Google

Diphenylmethan chemisch indifferent, da die unter sich neutralisierten Valenzen im Benzol sie nicht beeinflussen können; im Fluoren sind dagegen bekanntlich die Wasserstoffatome dieser Gruppe sehr reaktionsfähig, da sie unter dem Einfluß zweier olefinischer Doppelbindungen stehen. Spektrochemischer und chemischer Charakter stimmen also zueinander.

Wie weit es sich hier um Zusammenhänge allgemeiner Natur handelt, soll noch untersucht werden.

(Geschlossen am 20. Dezember 1920.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

Synthese von Indandionen;

von *Karl Fleischer.*

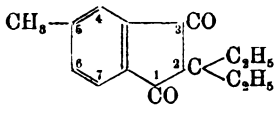
[Siebente Abhandlung.][1])

(Eingelaufen am 4. Juni 1920.)

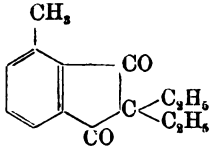
I.

Bei der Kondensation von *Toluol* mit *Diäthylmalonylchlorid* sieht die Theorie die Bildung zweier isomerer Indandione, des Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions (I) und des Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions (II), voraus. Außerdem scheint noch die Bildung eines acyclischen Diketons möglich, entstanden durch Kondensation von einem Molekül Säurechlorid mit zwei Molekülen Toluol (III).

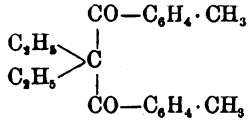
I



II



III



In der Tat ist es gelungen, bei der Kondensation *drei* Substanzen zu isolieren. Von den zwei mit Wasserdampf flüchtigen war eine krystallisiert und schmolz bei 49—50°, die andere war ein Öl vom Siedep. 150° (14 mm). Beide Substanzen erwiesen sich als isomer und ent-

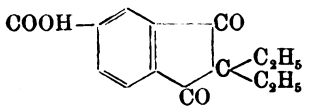
[1]) Vgl. die vorhergehenden, in Gemeinschaft mit M. Freund veröffentlichten Abhandlungen: diese Annalen **373**, 291 (1910); **399**, 182 (1913); **402**, 51 (1913); **409**, 268 (1915); **411**, 14 (1916); **414**, 1 (1918).

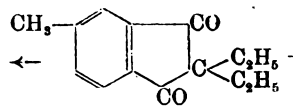
Digitized by Google

sprachen der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ eines Toluoldiäthylindandions. Von der dritten, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Substanz wird weiter unten die Rede sein.

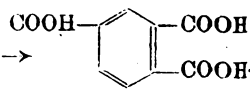
Die Konstitution der beiden isomeren Indandione konnte durch Abbau festgelegt werden. Die krystallisierte Substanz vom Schmelzp. 49 bis 50° lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Druck eine Säure, die bei 229 bis 230° unter Zersetzung schmolz und sich durch Analyse und Eigenschaften mit 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (V) (*Trimellithsäure*) identisch erwies, die auf diese Weise in besonders reiner Form erhalten wurde. Durch diesen Abbau ist das bei 49—50° schmelzende Indandion als *Benz-5-methyl-2-diäthyl-indan-1,3-dion* erkannt (I).[1])

IV





V



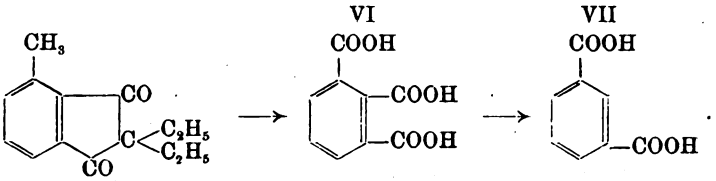
Gelegentlich eines Oxydationsversuchs, der ebenfalls mit Salpetersäure unter Druck, aber unter milderen Bedingungen ausgeführt wurde, entstand ein Gemisch von Trimellithsäure und einer zweiten Säure vom Schmelzpunkt 136 bis 137°, deren Analyse auf die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ hinweist und der nach den genetischen Beziehungen nur die Formel einer Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5-carbonsäure (IV) zukommen kann. Die Isolierung dieser Säure läßt einen Schluß bezüglich des Reaktionsverlaufs bei der Oxydation des Indandions (Formel I) zur Trimellithsäure zu, der zweifellos über die Säure IV als Zwischenprodukt führt. Wir haben hier ein neues Beispiel für die Resistenz des Indandionrings vor uns, der trotz der beiden sauerstoffhaltigen Gruppen vom Oxydationsmittel schwerer angegriffen wird, als die Seitenkette.[2])

[1]) Dieses Indandion ist durch eine bei 82 bis 83° schmelzende Mononitroverbindung charakterisiert werden.

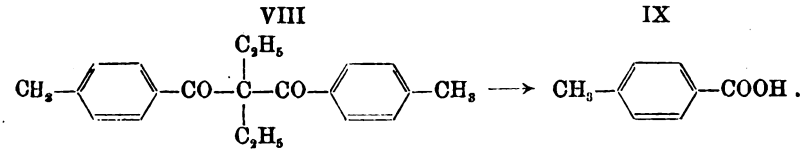
[2]) Vgl. diese Annalen 411, 16 (1916); 414, 16 (1918).

Digitized by Google

Da die Konstitution des bei 49 bis 50° schmelzenden Indandions durch den Abbau zur Trimellithsäure sichergestellt worden ist, so muß, da nur zwei Fälle von Isomerie möglich sind, dem öligen Indandion die Formel II des *Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions* zugeschrieben werden. Wenn dasselbe bei der Oxydation mit Salpetersäure bei 145° unter Druck *Isophthalsäure* (VII) lieferte, so ist die Bildung dieser Säure wohl durch intermediäre Kohlensäureabspaltung aus der zu erwartenden Hemimellithsäure (VI) zu erklären.[1])



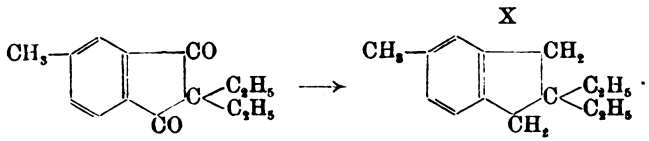
Oben ist bereits erwähnt worden, daß ein Teil des bei der Kondensation von Toluol mit Diäthylmalonylchlorid erhaltenen Reaktionsprodukts mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Aus diesem wurde eine krystallisierte, bei 94 bis 95° schmelzende Substanz isoliert, die die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_2$ eines Diäthylditoluylmethans besaß. Der Beweis, daß in dieser Substanz das *Diäthyl-di-paratoluylmethan* (VIII) vorliegt, konnte dadurch erbracht werden, daß beim Aufspalten mit Kalilauge eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ entstand, die sich mit *p-Toluylsäure* IX identisch erwies:



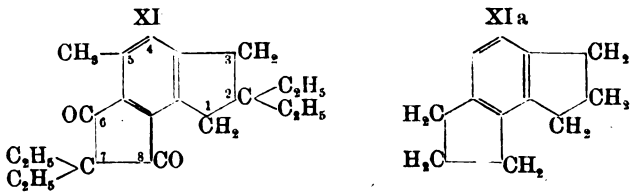
[1]) Die Bildung von Phthalsäureanhydrid aus Hemimellithsäure ist schon von Graebe u. Leonhardt, diese Annalen 290, 222 (1896), beobachtet worden. Über die Abspaltung einer mittelständigen Carboxylgruppe und Bildung von Methylisophthalsäure vgl. Graebe u. Bossel, diese Annalen 290, 213 (1896).

Digitized by Google

Das Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion (I) lieferte nach Clemmensen[1]) reduziert ein bei 123 bis 127° (12 mm) siedendes Öl der Zusammensetzung $C_{14}H_{20}$, das als *Benz-5-methyl-2-diäthylhydrinden* X anzusprechen ist.



Dieser Kohlenwasserstoff läßt sich nochmals mit Diäthylmalonylchlorid kondensieren, wobei eine ölige Substanz isoliert wurde, deren Zusammensetzung $C_{21}H_{28}O_2$ auf das *Benz-5-methyl-2-diäthyl-7-diäthyl-v-dihydrindan-6,8-dion* XI[2]) hinweist.



In dieser Substanz liegt der erste in reinem Zustand isolierte Abkömmling des noch unbekannten vizinalen Benz-di-hydrindens XIa vor.[3])

Die Reduktion des Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions lieferte ein farbloses Öl, dessen Analyse nicht auf die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{20}$, sondern mehr auf die Formel $C_{14}H_{22}$ hindeutete; es dürfte also nach Reduktion der beiden Ketogruppen der Fünfring gesprengt und zwei weitere Wasserstoffatome angelagert worden sein. Da die Ringsprengung an vier Stellen erfolgen kann, kommen für den Kohlenwasserstoff folgende vier Formeln in Betracht.

---

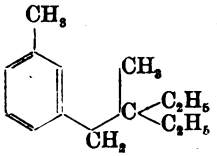
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

[2]) Vgl. diese Annalen, **414**, 15 (1918).

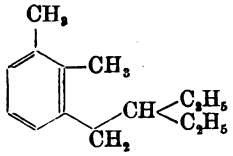
[3]) Ein Gemisch eines vizinalen mit einem symmetrischen Dihydrindenderivat wurde bereits in der sechsten Abhandlung beschrieben; diese Annalen **414**, 26 (1918).

Digitized by Google

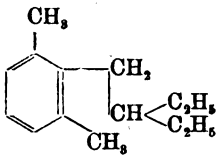
XII



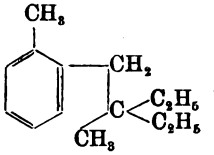
XIII



XIV



XV



Eine Auswahl zwischen diesen Formeln konnte nicht getroffen werden.

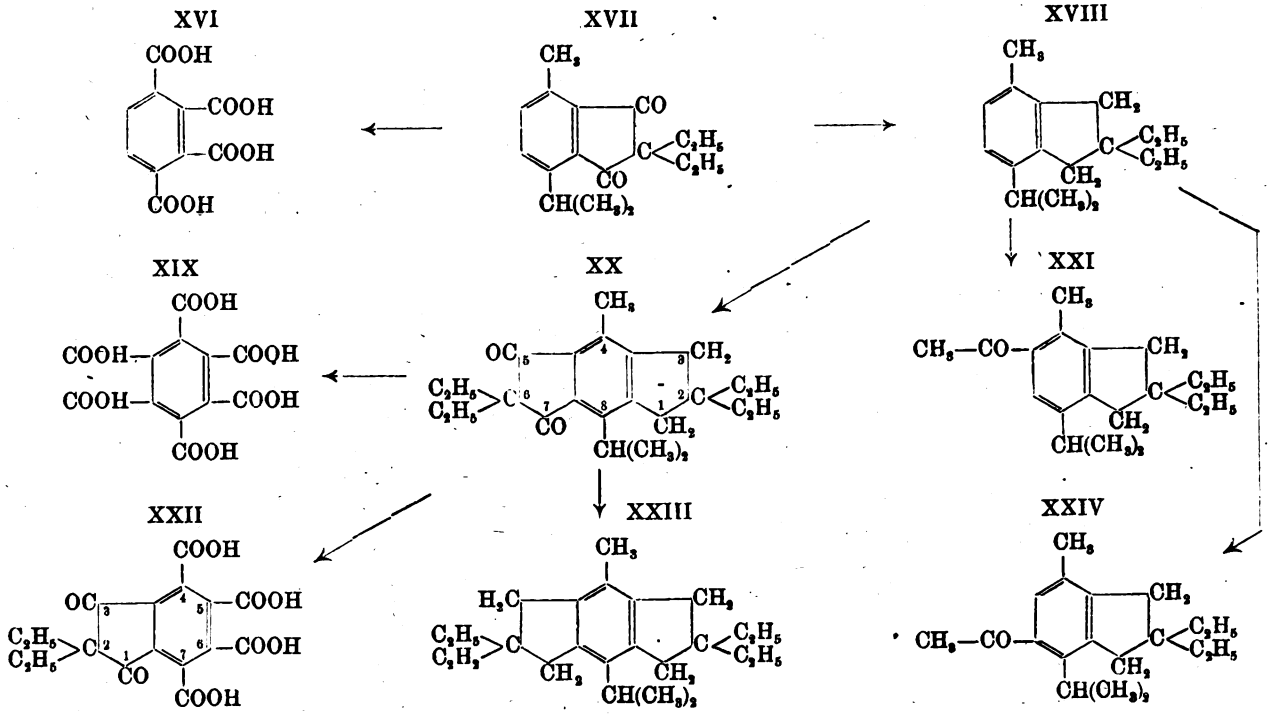
Im Anschluß an die vorstehend beschriebenen Versuche ist die weitere Bearbeitung des schon in der ersten Abhandlung[1]) beschriebenen *Cymoldiäthylindandions* XVII wieder aufgenommen worden. Dasselbe lieferte bei der Reduktion nach Clemmensen einen flüssigen, farblosen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{17}H_{26}$, der als *Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden* XVIII zu bezeichnen ist.

Bei diesen neuen Versuchen ist es auch gelungen, bei der Oxydation des Cymoldiäthylindandions ein einheitliches Oxydationsprodukt[2]), eine Benzoltetracarbonsäure, zu isolieren, die als *Mellophansäure* (XVI) identifiziert wurde. Durch diesen Abbau wird erneut bestätigt, daß die Carboxylgruppen der Mellophansäure in vizinaler Stellung im Benzolkern angeordnet sind.[3])

Das Cymoldiäthylhydrinden XVIII ließ sich mit Diäthylmalonylchlorid zu einem bei 238—242° (20 mm) siedendem, öligen Indandion der Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_2$ kondensieren, in welchem das *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-dihydrindan-5,7-dion* XX vorliegt.

[1]) Diese Annalen **373**, 297 (1910).
[2]) Vgl. diese Annalen **373**, 314 (1910).
[3]) Vgl. diese Annalen **411**, 16 (1916).

Digitized by Google



Digitized by Google

Dieses Indandion lieferte bei der Oxydation in der Hauptsache Mellithsäure (XIX), die jedoch durch die Anwesenheit einer kleinen Menge einer anderen Säure verunreinigt war. Man wird nicht fehlgehen, wenn man in dieser Säure, zweifellos einem Zwischenprodukt der Oxydation, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der Indandionring oxydativen Einflüssen gegenüber sich erfahrungsgemäß resistenter verhält[1]) als die übrigen Seitenketten, die *Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure* XXII vermuten wird.

Bei der Reduktion lieferte das Hydrindenindandion XX einen bei 69 bis 71° schmelzenden Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{24}H_{38}$, dem die Formel XXIII eines *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-dihydrindens* entspricht.

Durch Kondensation des Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrindens XVIII mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde ein zwischen 190 und 195° (14 mm) siedendes Öl erhalten. Die Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O$ läßt den Eintritt einer Acetylgruppe ins Molekül erkennen. Für diesen Körper kommen die beiden Konstitutionsmöglichkeiten XXI und XXIV in Betracht, zwischen denen keine sichere Auswahl getroffen werden konnte. Diesem Umstand soll durch die Bezeichnung *Benz-4-methyl-5(6)?-acetyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden* Rechnung getragen werden.

Gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Diäthyl-, wie Dimethylmalonylchlorid auf Naphthalin[2]) haben wir in beiden Fällen alle drei von der Theorie vorausgesehenen isomeren Naphthindandione isolieren und ihre Konstitution ermitteln können. Wir haben daher neuerdings auch das *α- und β-Methylnaphthalin* in den Kreis der Untersuchung gezogen, ohne aber das gleiche klare Bild des Reaktionsverlaufs gewinnen zu können.

[1]) Vgl. das oben erwähnte Verhalten des Indandions (Formel I) bei der Oxydation, ferner diese Annalen **411**, 16 (1916); **414**, 16 (1918).

[2]) Diese Annalen **373**, 299 (1910); **399**, 185 (1913); **402**, 52 (1913).

Digitized by Google

Die Theorie sieht sechs isomere Naphthindandione voraus, die sich vom α-Methylnaphthalin herleiten. Das Kondensationsprodukt von Diäthylmalonylchlorid und α-Methylnaphthalin war ein dickflüssiges Öl, das wohl einen konstanten Siedepunkt bei 234 bis 236° (14 mm) besaß und dessen Analysenwerte mit den für ein Methylnaphthdiäthylindandion berechneten übereinstimmten, das aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht einheitlich war. Es ist aber nicht gelungen, die Beschaffenheit dieses Materials näher aufzuklären; denn auch nach $1^1/_2$jährigem Stehen zeigte das Öl nicht die geringste Neigung zur Krystallisation. Ebensowenig gelang es, diese Frage durch Oxydation zu entscheiden.

Auch bei der Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit β-Methylnaphthalin sieht die Theorie die Bildung von sechs Isomeren voraus. Auch hier zeigte das Reaktionsprodukt, ein viscoses, gelbes Öl, die empirische Zusammensetzung eines Methylnaphthdiäthylindandions. Es gelang aber in diesem Falle nach einjährigem Stehen eine Krystallabscheidung zu isolieren, aus der ein bei 79—82° schmelzender Körper von der Zusammensetzung eines Methylnaphthdiäthylindandions gewonnen wurde. Seine weitere Untersuchung unterblieb infolge der spärlichen, zur Verfügung stehenden Menge.

II.

Es sei hier noch einer Reihe von Versuchen Erwähnung getan, die im Anschluß an die in der vierten Abhandlung[1]) niedergelegten, die fluorescierenden Indandione betreffenden Untersuchungen ausgeführt worden sind und die die Einwirkung von *Dimethylmalonylchlorid* auf *Phenoläther* zum Gegenstand haben.

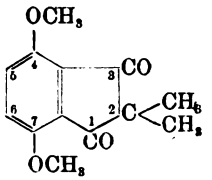
Bei der Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf *Hydrochinondimethyläther* wurden drei Substanzen, eine mit neutralen und zwei mit sauren Eigenschaften isoliert.

[1]) Diese Annalen **409**, 268 (1915).

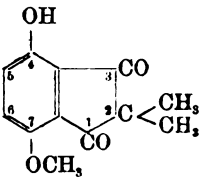
Digitized by Google

Der neutrale Körper schmolz bei 170 bis 171° und ist zufolge seiner Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4$ als *Benz-4,7-dimethoxy-2-dimethylindan-1,3-dion* XXV aufzufassen.

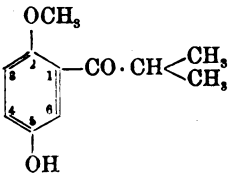
XXV



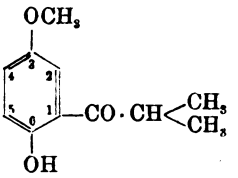
XXVI



XXVII



XXVIII



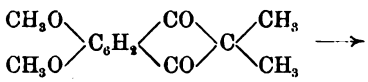
Neben diesem in geringer Menge erhaltenen Körper wurde aus dem sauren Anteil des Reaktionsprodukts in etwas besserer Ausbeute ein Öl vom Siedep. 163° (25 mm) erhalten. Es enthielt eine Methoxylgruppe, und seine Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_3$ weist darauf hin, daß unter Verseifung einer Methoxylgruppe ein Isobutyrylrest in das Molekül des Hydrochinondimethyläthers eingetreten ist.[1]) Da der Eintritt des Isobutyrylrestes an zwei Stellen erfolgen kann, so kommen für diese Verbindung die beiden Formeln XXVII und XXVIII in Betracht. Dem Umstand, daß zwischen diesen keine Auswahl getroffen werden konnte, sei durch die Bezeichnung der Substanz als *1-Isobutyryl-5(6)-oxy-2(3)-methoxybenzol* Rechnung getragen. Außerdem wurde in geringen Mengen ein bei 132 bis 134° schmelzender Körper isoliert, dessen Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_4$ auf das Vorliegen des *4-Oxy-7-methoxy-2-dimethylindan-1,3-dions* XXVI schließen läßt.

[1]) Daß das Dimethylmalonylchlorid sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid gegebenenfalls zersetzt und dann als Dimethylessigsäurechlorid reagiert, haben wir schon früher festgestellt. [Diese Annalen **399**, 183 (1913)].

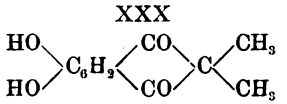
Digitized by Google

Bei der Kondensation von Dimethylmalonylchlorid mit *Brenzcatechindimethyläther* (*Veratrol*) wurden drei Substanzen vom Indandiontypus gefaßt: eine neutrale vom Schmelzp. 228°, die die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4$ besitzt und zwei Methoxylgruppen enthält (*Veratroldimethylindandion* Formel XXIX); eine Substanz von saurem Charakter, Schmelzp. 192°, mit einer Methoxylgruppe und der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_4$ (*Guajacol-dimethylindandion* Formel XXXI); ferner eine zweite saure Substanz vom Schmelzp. 297°, die die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ und keine Methoxylgruppe besaß (*Brenzcatechindimethylindandion* Formel XXX).

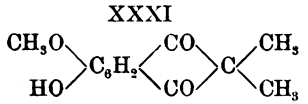
XXIX



XXX



XXXI



Ob die Methoxyl- bzw. Hydroxylgruppen in bezug auf den Indandionring vizinal oder symmetrisch angeordnet sind, konnte in Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Materialmengen nicht ermittelt werden. Doch wurde festgestellt, daß der Indandionring in allen drei Körpern an derselben Stelle sitzt. Denn die beiden Indandione XXIX und XXXI gehen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Verseifung der Methoxylgruppen in dieselbe Verbindung XXX über. Jedenfalls entsteht auch bei der Kondensation von Veratrol mit Dimethylmalonylchlorid primär das Indandion XXIX, das unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids zum Teil stufenweise zu den beiden phenolischen Indandionen XXXI und XXX verseift wird.[1])

Schon in der vierten Abhandlung[2]) wurde mitgeteilt, daß die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf *Re-*

[1]) Die beiden letzteren Verbindungen ließen sich durch Acetylderivate vom Schmelzp. 176—177° bzw. 152° charakterisieren.

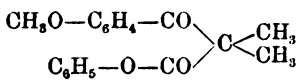
[2]) Diese Ann. **409**, 275 (1913).

Digitized by Google

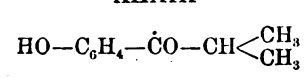
sorcindimethyläther scheinbar anomal verläuft und daß es nicht gelungen ist, Körper vom Indandiontypus zu isolieren. Ähnliche Erfahrungen haben wir neuerdings bei der Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf Resorcindimethyläther machen können. Neben geringen Mengen eines Öles haben wir aus dem Reaktionsprodukt in der Hauptsache Dimethylmalonsäure abgeschieden.

Es sei noch kurz erwähnt, daß wir auch die Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf *Anisol* studiert haben, ohne jedoch die Bildung eines Indandionderivats feststellen zu können. Im neutralen Anteil des Reaktionsprodukts wurde ein Öl (Siedep. 150 bis 160° bei 19 mm) erhalten. Der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_4$ und dem Umstand, daß der Körper eine Methoxylgruppe besitzt, würde die Formel XXXII entsprechen. Sie soll aber

XXXII



XXXIII



mit allem Vorbehalt aufgestellt werden, denn man sollte erwarten, daß eine Verbindung dieser Konstitution sich durch Kochen mit Alkali zu einer Säure würde aufspalten lassen. Das Öl ist aber gegen Natronlauge beständig.

Der saure Anteil des Reaktionsprodukts enthielt neben Spuren eines festen Körpers ein Öl (Siedep. 125 bis 135° bei 20 mm) von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_2$ eines Isobutyrylphenols (XXXIII). Aus Materialmangel mußte von einer Ortsbestimmung abgesehen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Diäthylmalonylchlorid zur Gewinnung von Indandionderivaten aus Phenoläthern viel geeigneter ist, wie das Dimethylmalonylchlorid, bei dem die große Neigung vorherrscht, als substituiertes Essigsäurechlorid in Reaktion zu treten.[1])

[1]) Bezüglich einiger Versuche mit Pyrogalloltrimethyläther und β-Naphtholäther vgl. die Inaugural-Dissert. von Johann Stemmer, Frankfurt a. M. 1916.

Digitized by Google

Versuchsteil.

I. Über die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Toluol, Paracymol und α- und β-Methylnaphthalin;

von *Karl Fleischer* und *Walter Wolfgang Melber*.[1])

Kondensation mit Toluol.

In einen mit Rückflußkühler versehenen 2 l-Kolben, der eine Lösung von 118,2 g Diäthylmalonylchlorid und 55,2 g über Natrium getrocknetem Toluol (0,6 molekulare Mengen) in 150 ccm Schwefelkohlenstoff enthielt, wurden 120 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Nachdem die sofort eintretende lebhafte Reaktion sich gemäßigt hatte, wurde das Reaktionsgemisch solange durch Einstellen in heißes Wasser erwärmt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen. Sodann wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und Wasser zersetzt und Wasserdampf durchgeblasen. Zunächst ging Schwefelkohlenstoff, sowie nicht in Reaktion getretenes Toluol und Diäthylmalonylchlorid über. Der Eintritt einer Trübung des Destillats zeigte den Beginn der Destillation der Reaktionsprodukte an, die gesondert aufgefangen wurden. Sie waren, soweit flüchtig, nach 12 bis 15 stündiger Destillation praktisch vollkommen übergetrieben. Das Destillat (A) und der im Kolben verbliebene Rückstand (B) wurden getrennt verarbeitet.

Das Destillat (A) wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verdunstet. Nach längerem Stehen schieden sich aus der gelben Flüssigkeit große, derbe Krystalle aus. Diese wurden von der öligen Flüssigkeit scharf abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Methylalkohol umkrystallisiert

[1]) Vgl. Walter Wolfgang Melber, Über höhere Diäthylindandion-Kondensationsprodukte des Toluols, Paracymols und Methylnaphthalins, Inaug.-Diss. Frankfurt 1917.

Digitized by Google

In diesem bei 49 bis 50° schmelzendem Körper liegt das *Benz-5-methyl-2-diäthyl-indan-1,3-dion* (Formel I) vor.

I. 0,1754 g gaben 0,4971 CO_2 und 0,1145 H_2O.
II. 0,2241 g „ 0,6394 CO_2 „ 0,1505 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	77,73	77,29	77,81
H	7,46	7,31	7,51

Das abgenutschte Öl wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf bis 140° wurde von 140 bis 155° (14 mm) die Hauptfraktion aufgefangen, deren Hauptmenge bei 150° als hellgelbes Öl konstant überging. Die nächsten drei Fraktionen von 155 bis 160°, 160 bis 165°, 165 bis 170° lieferten ein etwas dunkler gefärbtes Öl, das bei längerem Stehen und Anreiben durch sich abscheidende kleine Mengen des festen Indandions trübe wurde. Die Hauptfraktion (140 bis 155° bei 14 mm) die sich als halogenfrei erwies, enthielt das *Benz-4-methyl-2-diäthyl-indan-1,3-dion* (Formel II).

I. 0,1373 g gaben 0,3921 CO_2 und 0,0994 H_2O.
II. 0,1362 g „ 0,3896 CO_2 „ 0,0984 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	77,73	77,88	78,01
H	7,46	8,12	8,08

Die Gesamtausbeute an den beiden isomeren Indandionen betrug 58 g. An reinem festen Indandion wurden 29 g, an reinem öligen 25 g erhalten.

Der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Rückstand (B), eine dunkelbraune, feste Masse, wurde in Äther gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand (53 g) wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 13 mm Druck gingen bis 215° hellgelbe, leichtbewegliche ölige Produkte über, auf die zwischen 215 bis 270° ein immer dunkler und zäher werdendes Destillat folgte. Letzteres erstarrte auf Anreiben krystallinisch. Dieses Material lieferte, zweimal aus Methylalkohol um-

Digitized by Google

krystallisiert, das *Diäthyl-di-p-toluylmethan* (Formel VIII) in Form weißer, glitzernder, bei 94 bis 95° schmelzender Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als langgestreckte, prismatische Säulen darboten.

I. 0,2007 g gaben 0,6056 CO_2 und 0,1350 H_2O.
II. 0,1124 g „ 0,3376 CO_2 „ 0,0782 H_2O.
III. 0,1172 g „ 0,3534 CO_2 „ 0,0824 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{24}O_2$	Gef. I	II	III
C	81,77	82,30	81,91	82,24
H	7,85	7,53	7,78	7,86

Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin trat das Diketon nicht in Reaktion.

Wurde die Substanz mit Kalilauge (1 : 1) einige Zeit im Reagenzglas gekocht, so schied sich ein festes Kaliumsalz ab, von dem die überschüssige Lauge abgegossen werden konnte. Es wurde in Wasser aufgenommen und filtriert. Der auf Zusatz von Salzsäure ausfallende weiße Körper wurde gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach Schmelzpunkt (177°) und Analyse war die Substanz mit der von Beilstein-Issel[1]) beschriebenen *para-Toluylsäure* identisch.

0,0811 g gaben 0,2083 CO_2 und 0,0439 H_2O.

	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gef.
C	70,55	70,05
H	5,92	6,06

Die Aufspaltung der beiden isomeren Indandione mit Alkali führte zu öligen Produkten.

Abbau der beiden isomeren Toluoldiäthylindandione.

A. 2 g des Indandions vom Schmelzp. 49 bis 50° wurden im Einschlußrohr mit einem Gemisch von 4 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 24 Stunden auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt schied auf Anreiben und Zugabe von etwas rauchender Salpetersäure einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag aus, der ab-

[1]) Diese Annalen 137, 302 (1866).

Digitized by Google

gesaugt, auf Ton abgepreßt und aus konz. Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) umkrystallisiert wurde. Die schwach gelblich gefärbte Substanz schmolz bei 229 bis 230° und erwies sich durch ihre sonstigen Eigenschaften sowie durch die Analyse identisch mit *Trimellithsäure*[1]) (V).

I. 0,1484 g gaben 0,2763 CO_2 und 0,0389 H_2O.
II. 0,2094 g „ 0,3943 CO_2 „ 0,0531 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_6$	Gef. I	Gef. II
C	51,42	50,78	51,35
H	2,87	2,93	2,84

Auf diesem Wege konnte auch eine etwas größere Menge Trimellithsäure erhalten werden. Drei Einschmelzrohre mit je 3 g Indandion (Schmelzp. 49 bis 50°), 6 ccm rauchender Salpetersäure und $1^1/_2$ ccm Wasser wurden 9 Stunden auf 160° erhitzt. Die vereinigten Rohrinhalte, wie oben angegeben behandelt, lieferten an reiner Trimellithsäure 4,5 g, das sind 51,4 Proz. der Theorie.

Bei einem ebenfalls mit Salpetersäure, aber unter milderen Bedingungen ausgeführtem Oxydationsversuch, wurde ein Gemisch von Trimellithsäure und einem Oxydationszwischenprodukt isoliert.

Es wurden 2 g festes Indandion mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 6 Stunden auf 145° erhitzt. Die in der Bombe befindliche feste Ausscheidung (A) wurde von der darüber stehenden salpetersauren Lösung (B) abgetrennt und lieferte Krystalle vom Schmelzp. 136 bis 137°, deren Analyse auf das Vorliegen der *Benz-2-diäthylindandion-5-carbonsäure* (Formel IV) hinwies.

[1]) Die Trimellithsäure ist hier in besonders reiner Form erhalten worden. Baeyer [Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2445 (1899)] hat den Schmelzpunkt der Säure zunächst mit 216°, später mit 220 bis 225° angegeben, während Ekstrand [Journ. f. prakt. Chem. (2) 43, 428 (1891)] den Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisieren bis auf 228° trieb.

Digitized by Google

I. 0,0887 g gaben 0,2204 CO_2 und 0,0462 H_2O.
II. 0,1653 g „ 0,4108 CO_2 „ 0,0833 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	68,26	67,77	67,78
H	5,73	5,83	5,64

Beim Einengen der salpetersauren Lösung (B) schied sich ein Körper aus, der aus konz. Salpetersäure umkrystallisiert, bei 229 bis 230° schmolz und sich als *Trimellithsäure* erwies.

0,2346 g gaben 0,4395 CO_2 und 0,0615 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_6$	Gef.
C	51,42	51,09
H	2,87	2,93

B. 2 g öliges Indandion[1]), mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser 6 Stunden auf 145° unter Druck erhitzt, lieferten einen krystallinischen Körper, der durch wiederholtes Kochen mit Alkohol von einer öligen Beimengung befreit wurde. Dieser Körper war in Wasser schwer, in konz. Salpetersäure unlöslich und wurde durch Sublimation gereinigt. Die Substanz, die oberhalb 300° unzersetzt sublimierte, wurde als *Isophthalsäure* identifiziert.

0,2502 g gaben 0,5306 CO_2 und 0,0837 H_2O.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gef.
C	57,81	57,84
H	3,64	3,74

Nitrierung von Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion.

1 g Indandion (Schmelzp. 49 bis 50°) wurde mit einem Gemisch von 1,5 g rauchender Salpetersäure und 2,5 g konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach Eintragen des erkalteten Gemisches in Wasser sich abscheidende gelbe Öl erstarrte auf Anreiben krystallinisch. Die Substanz schmolz, aus Alkohol unkrystallisiert, bei 82 bis 83° unter kurzem

[1]) Das Material wurde der zwischen 140 bis 155° (14 mm) siedenden Hauptfraktion entnommen.

Digitized by Google

vorherigen Erweichen. Die Analysen weisen auf den Eintritt einer Nitrogruppe hin.

I. 0,0968 g gaben 4,8 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck
II. 0,2612 g „ 13,0 ccm „ bei 22° „ 757 mm „

	Ber. für $C_{14}H_{15}O_4N$	Gef. I	Gef. II
N	5,37	5,61	5,58

Bei der Nitrierung des isomeren Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions, wobei genau wie obenstehend verfahren wurde, entstand in geringer Menge ein fester krystallinischer Körper, der bei 185° unter vorherigem Erweichen schmolz.

Reduktion des Benz-5-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions.

15 g Substanz wurden mit 120 g geraspeltem und nach Clemmensen[1]) amalgamiertem Zink und überschüssiger[2]) rauchender Salzsäure (sp. Gew. 1,19) 7 bis 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das ölige Reduktionsprodukt wurde abgehoben, mit Äther verdünnt und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand über Natriumstückchen im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge (9,5 g) wurde bei 123 bis 127° (12 mm) als farbloses, leichtbewegliches Öl aufgefangen. In diesem liegt das *Benz-5-methyl-2-diäthylhydrinden* (Formel X) vor.

I. 0,1981 g gaben 0,6458 CO_2 und 0,1932 H_2O.
II. 0,1846 g „ 0,6020 CO_2 „ 0,1794 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{20}$	Gef. I	Gef. II
C	89,26	88,91	88,94
H	10,73	10,91	10,87

Die Dichte wurde bei 21,5° zu d = 0,9197, der Brechungsexponent zu n_D = 1,51055 gefunden. Hieraus für die Molekularrefraktion

	Ber. für $C_{14}H_{20}$[3])	Gef. (Lorenz-Lorentz)
M	61,16	61,24

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

[2]) Die Menge wurde so bemessen, daß das Zink von der Säure vollkommen überschichtet war.

Digitized by Google

Reduktion von Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dion.

10 g des Benz-4-methyl-2-diäthylindan-1,3-dions wurden mit 80 g, nach Clemmensen[1]) amalgamiertem Zink genau wie vorstehend behandelt. Das ölige Reduktionsprodukt wurde über Natrium im Vakuum destilliert. Bis 110° stieg das Thermometer schnell. Von 110 bis 116° ging bei 12 mm Druck die Hauptfraktion (2,5 g) als farblose Flüssigkeit über, die dritte Fraktion von 116 bis 123° besaß bereits einen gelblichen Stich. Die Analyse der zweiten Fraktion wies auf einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}$ (Formeln XII bis XV) hin.

I. 0,1825 g gaben 0,5890 CO_2 und 0,1824 H_2O.
II. 0,2105 g „ 0,6836 CO_2 „ 0,2122 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{22}$	Gef. I	Gef. II
C	88,34	88,02	88,57
H	11,65	11,18	11,28

Die Dichte wurde bei 22° zu d = 0,9007, der Brechungsexponent zu n_D = 1,50742 gefunden. Hieraus für die Molekularrefraktion

	Ber. für $C_{14}H_{22}$	Gef. (Lorenz-Lorentz)
M	63,27	62,87

Benz-5-methyl-2-diäthyl-7-diäthyl-v-dihydrindan-6,8-dion (Formel XI).

In eine Lösung von 16 g Benz-5-methyl-2-diäthylhydrinden und 16,8 g Diäthylmalonylchlorid in 120 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 40 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Es wurde mit Eis zersetzt, und der Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretenes Säurechlorid mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbeninhalt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende Öl im

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 212 bis 221° (15 mm) als braunes Öl destillierte.

I. 0,2673 g gaben 0,7860 CO_2 und 0,2145 H_2O.
II. 0,1516 g „ 0,4459 CO_2 „ 0,1219 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{28}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,72	80,02	80,22
H	9,04	8,96	8,99

Kondensation mit Cymol.

Zur Darstellung größerer Mengen und Erzielung einer besseren Ausbeute wurde die von Freund und Fleischer[1]) gegebene Arbeitsvorschrift in einigen Punkten abgeändert.

53,6 g p-Cymol und 78,8 g Diäthylmalonylchlorid (0,4 molekulare Mengen), gelöst in 140 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden durch 100 g Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht.[2]) Nach Beendigung der lebhaften, unter Braunrotfärbung des Kolbeninhalts verlaufenden Reaktion wurde so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis keine merkliche Chlorwasserstoffentwicklung mehr stattfand. Hierauf wurde mit Eiswasser zersetzt. Durch $1^1/_2$ bis 2 stündiges Durchleiten von Wasserdampf wurden neben Schwefelkohlenstoff und unverändert gebliebenen Reaktionskomponenten kleine Mengen des öligen Kondensationsprodukts übergetrieben. Der Destillationsrückstand wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbliebene Rückstand in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage destilliert. Bei 12 mm Druck ging nahezu der gesamte Kolbeninhalt zwischen 165 bis 180° über, wobei bei 173° Neigung zur Konstanz beobachtet wurde. Die Ausbeute an destilliertem Material betrug 72 g, das für die Zwecke der Weiterverarbeitung rein genug war.

Nach längerem Stehen erstarrten etwa 10 g des öligen Destillats krystallinisch. Die groben Krystalle

[1]) Diese Annalen **373**, 313 (1910).

[2]) Die Lösung wurde durch den Rückflußkühler auf das Aluminiumchlorid geschüttet.

Digitized by Google

wurden abgesaugt und zeigten auf Ton abgepreßt den von Freund und Fleischer[1]) angegebenen Schmelzp. 37 bis 38,5°. Durch Einstellen des abgesaugten Öls in eine Kältemischung und Wiederholung des Absaugens konnten noch weitere 2 bis 3 g dieser Krystalle von dem umgebenden Öl getrennt werden. Der größte Teil des Kondensationsprodukts blieb jedoch ölig. Er wurde zur genaueren Untersuchung der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

Die erste Fraktion lieferte bei 14 mm Druck von 156 bis 170° den Vorlauf. Die folgenden beiden Fraktionen von 170 bis 175° und 175 bis 180° gaben bei langsamem Steigen des Thermometers die Hauptfraktionen in Form eines hellgelben Öls. Die vierte und fünfte Fraktion, die von 180 bis 185° bzw. 185 bis 190° aufgefangen wurden, waren merklich dunkler gefärbt.

Die dritte Fraktion wurden analysiert:

I. 0,2335 g gaben 0,6688 CO_2 und 0,1793 H_2O.
II. 0,2838 g „ 0,8016 CO_2 „ 0,2165 H_2O.
III. 0,1408 g „ 0,4000 CO_2 „ 0,1054 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_2$	Gef. I	II	III
C	79,02	78,12	77,03	77,50
H	8,59	8,59	8,54	8,38

Die Analysen weisen darauf hin, daß das Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylindan-1,3-dion vorliegt, das scheinbar durch eine hartnäckig anhaftende, durch Vakuumdestillation nicht entfernbare, geringe Beimengung verunreinigt ist. Durch diese wird offenbar der ohnehin tief liegende Schmelzpunkt der Substanz noch weiter herabgedrückt, so daß die Hauptmenge des Indandions in öliger Form erhalten wird, die sich aber für die Zwecke der Weiterverarbeitung rein genug erwiesen hat.[2])

[1]) a. a. O.

[2]) Die schon von Freund u. Fleischer [diese Annalen 373, 314 (1910)] gemachte Beobachtung, daß durch Behandeln des Cymoldiäthylindandions mit starkem Alkali keine wohldefinierte Spaltsäure erhältlich ist, hat durch neuerdings angestellte Versuche ihre Bestätigung gefunden.

Digitized by Google

Oxydation des Cymol-diäthylindandions zu Mellophansäure (XVI).

2 g Indandion wurden mit 4 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 8 Stunden im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine gelbe Flüssigkeit, schied auf Zusatz von konz. Salpetersäure eine weiße, krystallinische Säure ab. Sie zersetzte sich nach dem Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure bei 235° und wurde als *Mellophansäure* (1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure)[1] identifiziert.

I. 0,1976 g gaben 0,3386 CO_2 und 0,0462 H_2O.
II. 0,1393 g „ 0,2380 CO_2 „ 0,0332 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef. I	Gef. II
C	47,23	46,73	46,60
H	2,38	2,62	2,67

Reduktion des Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthyl-indan-1, 3-dions zum Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthyl-hydrinden (XVIII).

20 g Indandion wurden in der mehrfach beschriebenen Weise mit 160 g amalgamiertem Zink und rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 7 bis 8 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, über Chlorcalcium getrocknet und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum über Natrium destilliert.

Die erste Fraktion von 140 bis 153° lieferte bei 15 mm Druck den Vorlauf. Sodann destillierten von 153 bis 168° 13,5 g einer farblosen Flüssigkeit, deren Hauptmenge zwischen 157 bis 165° überging.

I. 0,2019 g gaben 0,6531 CO_2 und 0,2061 H_2O.
II. 0,1318 g „ 0,4272 CO_2 „ 0,1350 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{26}$	Gef. I.	Gef. II.
C	88,62	88,22	88,39
H	11,38	11,42	11,46

[1]) Vgl. Freund u. Fleischer, diese Annalen 411, 16 (1916).

Digitized by Google

Die Dichte des Analysenmaterials betrug bei 22° d = 0,9148. Der Brechungsexponent wurde zu $n_D = 1{,}5112$ ermittelt.

Molekularrefraktion:

	Ber. für $C_{17}H_{26}$	Gef. (Lorenz-Lorentz).
M	74,97	75,41

Zur Darstellung einer etwas größeren Menge des Kohlenwasserstoffs wurden bei einem weiteren Versuch 50 g Cymoldiäthylindandion mit 400 g amalgamiertem Zink und rauchender Salzsäure unter Rückflußkühlung gekocht. Nach 4 bis 5 Stunden war die Reduktion beendet. Der Versuch wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Bei 11 mm Druck ging das Reduktionsprodukt zwischen 145 bis 160° über. Ausbeute 38 g.

Kondensation von Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden mit Diäthylmalonylchlorid.

Eine Lösung von 11,5 g Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrinden und 9,8 g Diäthylmalonylchlorid ($^1/_{20}$ Mole) wurde unter Rückflußkühlung zu 25 g Aluminiumchlorid allmählich zulaufen gelassen. Nach Beendigung der anfänglich sehr heftigen Reaktion wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Chlorwasserstoffdämpfe mehr entwichen. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde der Schwefelkohlenstoff sowie geringe Mengen der unveränderten Reaktionskomponenten mit Wasserdampf abgeblasen. Das als Destillationsrückstand verbleibende Kondensationsprodukt wurde nach dem Aufnehmen in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert destilliert. Bei 20 mm Druck wurde bis 220° der Vorlauf abdestilliert, sodann von 220 bis 238° ein hellbraunes Öl als zweite Fraktion, und von 238 bis 242° die Hauptmenge des Destillats als dritte Fraktion aufgefangen. Von 242 bis 250° destillierte unter Zersetzungsdämpfen ein dickes, braunes Öl.

Digitized by Google

Die Analyse der dritten Fraktion weist auf das Vorliegen des *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-di-hydrindan-5,7-dions* (*XX*) hin.

0,1842 g gaben 0,5468 CO_2 und 0,1536 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{34}O_2$	Gef.
C	81,29	80,95
H	9,67	9,35

Reduktion des Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-di-hydrindan-5,7-dions.

Sämtliche, soeben beschriebenen vier Fraktionen des Indandions, insgesamt 12 g, wurden mit 96 g amalgamiertem Zink und rauchender Salzsäure etwa 4 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Das Reduktionsprodukt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet; nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 12 mm Druck über Natrium fraktioniert destilliert. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

I. 200 bis 210°, II. 210 bis 215°, III. 215 bis 220°, IV. 220 bis 230°.

Die Gesamtausbeute betrug 8,0 g. Die Hauptfraktion III (4,5 g) war ein hellgelbes Öl und besaß die Zusammensetzung $C_{24}H_{38}$ des *Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-s-dihydrindens* (XXIII).

I. 0,1776 g gaben 0,5698 CO_2 und 0,1851 H_2O.
II. 0,1340 g „ 0,4350 CO_2 „ 0,1391 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{38}$	Gef. I	Gef. II
C	88,26	87,50	88,53
H	11,73	11,66	11,61

Die Dichte des Kohlenwasserstoffs betrug $d = 0{,}9466$ bei 22°; der Brechungsexponent $n_D = 1{,}5247$.

Molekularrefraktion:

	Ber. für $C_{24}H_{38}$ F.	Gef. (Lorenz-Lorentz)
M	105,1	105,5

Der ursprünglich ölige Kohlenwasserstoff wurde nach einiger Zeit beim Anreiben mit Alkohol fest. Aus

Digitized by Google

Alkohol umkrystallisiert schieden sich zu Drusen vereinigte, farblose, große, flache Spieße aus, die bei 69 bis 71° schmolzen. Auf Ton weißes Krystallpulver.

I. 0,1270 g gaben 0,4138 CO_2 und 0,1276 H_2O.
II. 0,1302 g „ 0,4224 CO_2 „ 0,1294 H_2O.
III. 0,0588 g „ 0,1900 CO_2 „ 0,0581 H_2O.
IV. 0,2972 g „ 0,9550 CO_2 „ 0,3048 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{38}$	Gef. I	II	III	IV
C	88,26	88,86	88,49	88,13	87,64
H	11,73	11,28	11,13	11,06	11,48

Der Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Benzol, dagegen schwer in kaltem Alkohol.

Oxydation des Benz-4-methyl-8-isopropyl-2-diäthyl-6-diäthyl-dihydrindan-5,7-dions.

3 g Indandion wurden mit 7 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) 7 Stunden im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Beim Eindampfen der entstandenen hellbraunen Flüssigkeit schied sich eine ebenso gefärbte Substanz ab, die, zweimal aus konz. Salpetersäure umkrystallisiert und bei 140° im Vakuum getrocknet, bei 264° unter Zersetzung und vorherigem Erweichen schmolz.

I. 0,2120 g gaben 0,3417 CO_2 und 0,0428 H_2O.
II. 0,2220 g „ 0,3549 CO_2 „ 0,0454 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_6O_{12}$	Gef. I	II	Ber. für $C_{17}H_{14}O_{10}$
C	42,10	43,96	43,60	53,95
H	1,77	2,26	2,29	3,73

Sowohl die etwas zu hohen Analysenwerte, wie der um etwa 20° gedrückte Zersetzungspunkt lassen erkennen, daß die bei der Oxydation zu erwartende *Mellithsäure* durch eine kleine Beimengung (wahrscheinlich Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure $C_{17}H_{14}O_{10}$ (XXII)) verunreinigt ist. Die sichere Anwesenheit von *Mellithsäure* konnte jedoch durch die Euchronreaktion nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Kondensation von Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diäthyl-hydrinden mit Acetylchlorid.

23,0 g des Kohlenwasserstoffs und 7,9 g Acetylchlorid (0,1 Mole), gelöst in 60 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden durch Eintragen von 40 g Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann mit Eis zersetzt. Ein Wasserdampfstrom trieb Schwefelkohlenstoff und etwas nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff über. Nach $1^1/_2$ stündiger Dauer der Destillation begann auch das Kondensationsprodukt mit überzugehen. Die Destillation wurde jedoch trotzdem noch eine Viertelstunde weiter fortgesetzt, um das Kondensationsprodukt von den letzten Resten nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffs zu befreien. Hierauf wurde der Destillationsrückstand ausgeäthert, getrocknet, vom Äther befreit und in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage destilliert. Bei 14 mm Druck wurde von 160 bis 210° ein gelbes Öl aufgefangen, das nunmehr der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen wurde.

Nach einem Vorlauf bis 185° wurde die Hauptmenge bei 14 mm Druck in drei Fraktionen bei 185 bis 190°, 190 bis 195° und 195 bis 200° in Form gelber Öle aufgefangen. Die letzte Fraktion von 200 bis 205° war dunkler gefärbt. Das Gesamtgewicht der fünf Fraktionen betrug 18,0 g. Die Destillate waren in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

Die Analysenwerte der von 190 bis 195° (14 mm) siedenden Fraktion entsprachen der Zusammensetzung des *Benz-4-methyl-5 (6)?-acetyl-7-isopropyl-2-diäthylhydrindens* (XXI oder XXIV).

0,1864 g gaben 0,5724 CO_2 und 0,1711 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{28}O$	Gef.
C	83,75	83,75
H	10,36	10,03

Digitized by Google

Kondensation von α-Methylnaphthalin mit Diäthylmalonylchlorid.

Eine Lösung von 71,0 g α-Methylnaphthalin und 98,5 g Diäthylmalonylchlorid (0,5 Mole) in 280 ccm Schwefelkohlenstoff wurde portionsweise zu 120 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nach Beendigung der äußerst lebhaften Reaktion wurde bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $10^1/_2$ stündigem Durchblasen von Wasserdampf wurde der Destillationsrückstand ausgeäthert, getrocknet, vom Äther befreit und zur Vorreinigung bei 13 mm Druck bis 250° abdestilliert (95 g).

Das Destillat wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach dem Auffangen des Vorlaufs bis 220° bei 14 mm Druck ging die zweite Fraktion bei langsam steigendem Thermometer von 220 bis 232° über. Das Gesamtgewicht der dritten und vierten Fraktion, die von 234 bis 235° bzw. 235 bis 236° als gelbe Öle aufgefangen wurden, betrug 56 g.

Die erste und zweite Fraktion, vereinigt und nochmals durchfraktioniert, ergab noch 12,5 g eines bei 234 bis 236° (14 mm) siedenden Produkts, das mit den 56 g vom gleichen Siedepunkte vereinigt wurde.

I. 0,7006 g gaben 2,0805 CO_2 und 0,4273 H_2O.
II. 0,1484 g „ 0,4394 CO_2 „ 0,0929 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	81,16	80,99	80,76
H	6,81	6,82	7,00

Das Öl hat die Zusammensetzung eines *α-Methylnaphthdiäthylindandions.* Trotz des glatten Siedepunktes des Materials ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß ein Gemisch von Isomeren vorliegt. Da das Öl nicht erstarrte, konnte eine Trennung nicht versucht werden. Auch die Oxydation gab keinen bestimmten Aufschluß, ob eine einheitliche Substanz oder ein Gemisch vorliegt.

Digitized by Google

2 g des Öls vom Siedep. 234 bis 236° (14 mm) wurden mit 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) 7 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Die blau gefärbte Flüssigkeit schied beim Eindampfen eine weiße Substanz aus, die aus konz. Salpetersäure umkrystallisiert bei 210° zu erweichen begann und sich bei 223 bis 226° unter Gasentwicklung zersetzte.

I. 0,1478 g gaben 0,2320 CO_2 und 0,0299 H_2O.
II. 0,2360 g „ 0,3640 CO_2 „ 0,0459 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_6O_{10}$	Gef. I	Gef. II
C	44,28	42,81	42,07
H	2,03	2,26	2,18

Die Analyse des Produkts, das wahrscheinlich ein Säuregemisch enthält, gab Werte, die den für die Benzolpentacarbonsäure berechneten am nächsten liegen.

Kondensation von β-Methylnaphthalin mit Diäthylmalonylchlorid.

Eine Lösung von 28,4 g β-Methylnaphthalin und 39,4 g Diäthylmalonylchlorid (0,2 Mole) in 70 ccm Schwefelkohlenstoff wurde portionsweise zu 40 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Aufarbeitung erfolgte in der wiederholt beschriebenen Weise. Das Reaktionsprodukt wurde zur Vorreinigung in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage überdestilliert und ging in der Hauptsache zwischen 230 und 240° bei 15 mm Druck über. Bei der darauf folgenden Fraktionierung des Destillats wurden bei 15 mm Druck folgende Anteile aufgefangen:

I. bis 225° 5 g, II. 225 bis 230° 8 g, III. 230 bis 233° 9 g.
IV. 233 bis 239° 10 g, V. 239 bis 242° 6 g.

Fraktion IV, ein hellgelbes Öl, wurde analysiert.

I. 0,4363 g gaben 1,2978 CO_2 und 0,2638 H_2O.
II. 0,2423 g „ 0,7202 CO_2 „ 0,1434 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	81,16	81,12	81,06
H	6,81	6,77	6,62

Digitized by Google

Die gefundenen Werte entsprechen den für ein *β-Methylnaphthdiäthylindandion* berechneten. Aber auch in diesem Fall ist es sehr wahrscheinlich, daß das Öl ein Gemisch von Isomeren vorstellt. Immerhin gelang es bei dieser Kondensation eines davon in krystallisiertem Zustand zu erhalten. Die Fraktionen 2 bis 5 zeigten nämlich nach 1 jährigem Stehen Neigung zur Krystallisation. Die Fraktion 5 wurde nach völligem Erstarren auf Ton gepreßt; aus Alkohol konnten feine Nadeln erhalten werden, die unter vorhergehendem Sintern bei 79 bis 82° schmolzen. Die halbfeste Fraktion IV wurde zur Reinigung von anhaftendem Öl ebenfalls auf Ton gepreßt und die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich ebenfalls feine Nadeln abschieden, die den gleichen Schmelzp. 79 bis 82° zeigten. Eine Mischprobe beider Substanzen bewies ihre Identität. Die aus Fraktion IV erhaltenen Krystalle wurden analysiert:

0,1624 g gaben 0,4866 CO_2 und 0,1017 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2$	Gef.
C	81,16	81,72
H	6,81	7,01

II. Über die Einwirkung von Dimethylmalonylchlorid auf Phenoläther;

von *Karl Fleischer* und *Johann Stemmer.*[1])

Kondensation mit Hydrochinondimethyläther.

Im Gegensatz zur Einwirkung des Diäthylmalonylchlorids auf diesen Phenoläther[2]) vollzog sich dessen Kondensation mit Dimethylmalonylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nur sehr träge. Es zeigte sich vorteilhaft, die Versuchs-

[1]) Vgl. Johann Stemmer, Beitrag zur Kenntnis disubstituierter Indandione. Inaug.-Dissert. Frankfurt 1916.

[2]) Freund u. Fleischer, diese Annalen **409**, 276 (1915).

Digitized by Google

bedingungen so abzuändern, daß überschüssiges Säurechlorid als Lösungsmittel für den Phenoläther verwendet wurde.

In eine Lösung von 0,1 Mol des Äthers in 0,2 Mol Dimethylmalonylchlorid wurden 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach kurzer, lebhafter Einwirkung wurde das Gemisch noch drei Stunden auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Dann wurde der Kolbeninhalt, der sich zu einer festen, schwarzen Masse zusammengeballt hatte, mit Wasser unter Erwärmen zersetzt und eine halbe Stunde lang Wasserdampf durchgeblasen. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (Lösung B).

Die ätherische Schicht (A) wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Dabei verblieb ein mit einem festen Körper durchsetztes Öl (A^I), welches mit Wasserdampf flüchtig war, während der feste Körper zurückblieb.

Der feste Anteil (A^{II}) wurde mit wenig Wasser ausgekocht, wobei fast alles in Lösung ging. Beim Erkalten fiel ein weißer Körper aus, der bei 170 bis 171° unter kurzem vorherigen Erweichen schmolz. Die Analyse weist auf das *Benz-4,7-dimethoxy-2-dimethylindan-1,3-dion* (XXV) hin.

0,1366 g gaben 0,3354 CO_2 und 0,0745 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef.
C	66,64	66,96
H	6,03	6,10

Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure zeigte eine bräunlichgrüne Färbung. Wegen der geringen Ausbeute konnte die Substanz nicht weiter untersucht werden.

Das Öl (A^I), von welchem bei jedem Ansatz nur eine geringe Menge entstand, wurde, nachdem sich von mehreren Ansätzen genügend Material angesammelt hatte, in Äther gelöst, getrocknet und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge, ein Öl von phenolischem Charakter, siedete bei 163° und 25 mm Druck. Das Öl

Digitized by Google

hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_3$ des *1-Isobutyryl-5(6)oxy-2(3)methoxybenzols* (Formel XXVII oder XXVIII).

I. 0,1314 g gaben 0,3286 CO_2 und 0,0818 H_2O.
II. 0,1355 g „ 0,3369 CO_2 „ 0,0874 H_2O.
III. 0,2652 g „ 0,3394 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$	Gef. I	II	III
C	68,00	68,20	67,81	—
H	7,27	6,97	7,22	—
OCH_3	15,98	—	—	16,91

Dasselbe Öl von gleichem Siedepunkt und gleichen Eigenschaften wurde auch aus der alkalischen Lösung B, wie unten beschrieben, erhalten.[1])

Die alkalische Lösung B wurde mit Salzsäure versetzt und die sich ausscheidenden Bestandteile in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der Lösung und Verdunsten des Äthers blieb ein Gemisch eines festen Körpers B^I und eines Öles B^{II} zurück; beide wurden durch Filtration durch Glaswolle voneinander getrennt. Der feste Körper wurde zur Entfernung des noch anhaftenden Öles auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen mit Ligroin ausgewaschen, um ihn von Spuren einer in alkalischer Lösung fluorescierenden Beimengung zu befreien. Die so gereinigte Substanz wurde als *Dimethylmalonsäure* identifiziert.[2])

[1]) Es blieb also beim Ausschütteln der ätherischen Schicht A mit verdünnter Natronlauge ein Teil dieses Phenols im wäßrigen Äther zurück.

[2]) Bei einigen in Schwefelkohlenstofflösung ausgeführten Kondensationen trat die oben erwähnte Beimengung der Dimethylmalonsäure in etwas reichlicherer Weise auf und konnte durch Ligroin extrahiert werden. Die Zusammensetzung der weißen, bei 132 bis 134° schmelzenden Substanz entsprach dem *4-Oxy-7-methoxy-2-dimethylindan-1,3-dion* (XXVI).

0,1253 g gaben 0,3013 CO_2 und 0,0588 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
C	65,43	65,57
H	5,50	5,25

Die Substanz zeigte in alkalischer Lösung eine starke Fluorescenz; die Lösung in konz. Schwefelsäure war bräunlichgrün.

Digitized by Google

Aus dem Öl B^{II} wurde bei zweimaliger Vakuumdestillation eine bei 155 bis 165° (30 mm) siedende Hauptfraktion gewonnen, die bei 163° Neigung zur Konstanz zeigte. Die Fraktion enthielt das schon oben erwähnte *1-Isobutyryl-5(6)-oxy-2(3)methoxy-benzol.*

I. 0,1348 g gaben 0,3370 CO_2 und 0,0836 H_2O.
II. 0,1345 g „ 0,3345 CO_2 „ 0,0849 H_2O.
III. 0,1876 g „ 0,2139 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$	Gef. I	II	III
C	68,00	68,18	67,83	—
H	7,27	6,94	7,06	—
OCH_3	15,98	—	—	15,07

Die Lösung des Öles in Schwefelsäure war braun gefärbt, die verdünnte alkalische Lösung fluorescierte bräunlichgrün.

Mit konz. Natronlauge (1:1) verrieben, bildete sich ein festes, gelbliches Natronsalz.

Kondensation mit Brenzcatechindimethyläther (Veratrol).

0,2 molekulare Mengen des Äthers und von Dimethylmalonylchlorid, gelöst in 150 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden durch Eintragen von 60 g Aluminiumchlorid zur Kondensation gebracht. Nach dreistündigem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Eiswasser zersetzt und sodann 2 Stunden lang Wasserdampf durchgeblasen. Die ätherische Lösung des Kolbenrückstandes wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (Lösung B). Beim Verdunsten der ätherischen Lösung (A) blieb ein neutraler, fester Körper (0,6 g) zurück, der aus Alkohol umkrystallisiert, lange weiße Fäden bildete, bei 228° schmolz und dessen Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_4$ auf das Vorliegen des *Veratroldimethylindandions* (XXIX) hinweist.

I. 0,1364 g gaben 0,3347 CO_2 und 0,0732 H_2O.
II. 0,1215 g „ 0,2957 CO_2 „ 0,0652 H_2O.
III 0,1645 g „ 0,3264 AgJ (nach Zeisel).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$	Gef. I	II	III
C	66,64	66,92	66,37	—
H	6,03	6,01	6,01	—
OCH_3	26,50	—	—	26,22

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,72) geht dieses Indandion unter Verseifung der beiden Methoxylgruppen in das weiter unten erwähnte Brenzcatechindimethylindandion über, das durch sein Acetylderivat charakterisiert wurde.

Die Lösung (B) wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers verblieb ein fester Rückstand, dem eine geringe, nicht faßbare Menge eines Öles anhaftete. Er wurde zweimal mit Wasser ausgekocht, wobei etwa die Hälfte in Lösung ging (B^{II}). Der Rückstand (B^{I}), der noch das Öl enthielt, wurde auf der Nutsche mit wenig Alkohol gewaschen und auf Ton abgepreßt (3 g). Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schieden sich Spieße aus, die nach kurzem vorherigem Erweichen bei 192° schmolzen. In diesen liegt das *Guajacoldimethylindandion* (XXXI) vor.

I. 0,1325 g gaben 0,3181 CO_2 und 0,0664 H_2O.
II. 0,1359 g „ 0,3268 CO_2 „ 0,0636 H_2O.
III. 0,2936 g „ 0,3249 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef. I	II	III
C	65,43	65,47	65,58	—
H	5,50	5,61	5,24	—
OCH_3	14,10	—	—	14,62

Die Substanz ist in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloroform, ferner in heißem Benzol und Toluol leicht, in Wasser, Ligroin und Petroläther, auch in der Wärme, schwer löslich. Die verdünnte alkalische Lösung fluoresciert schwach gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ebenfalls schwach gelb gefärbt. Auch dieses Indandion geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in das Brenzcatechindimethylindandion über.

Der Körper, der beim Auskochen mit Wasser in Lösung (B^{II}) gegangen war, schied sich beim Erkalten

Digitized by Google

wieder aus. Sein Schmelzpunkt, 140 bis 184°, ließ auf ein Gemisch schließen. Ein kleiner Teil wurde mit Benzol ausgekocht, wobei ein unlöslicher Rückstand verblieb, der aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 297° zeigte. Um aus der Hauptmenge[1]) (5 g) einen einheitlichen Körper zu erhalten, wurde dieselbe mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) im Glycerinbad eine Stunde lang auf 140° erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er hatte den gleichen Schmelzpunkt wie die eben erwähnte Substanz und war mit dieser identisch. Es handelt sich um das *Brenzcatechindimethylindandion* (XXX), das in reinem Zustand kleine Blättchen bildet, die bei 297° schmelzen.

I. 0,1334 g gaben 0,3148 CO_2 und 0,0595 H_2O.
II. 0,1352 g „ 0,3183 CO_2 „ 0,0612 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	64,05	64,36	64,21
H	4,89	4,99	5,07

Die alkalische Lösung fluoresciert braun, während die Lösung in konz. Schwefelsäure schwachgelb gefärbt ist.

Beim Versuch, dieses Indandion mit Alkali aufzuspalten, wurde eine Säure von öliger Konsistenz erhalten.

Acetylguajacoldimethylindandion.

0,5 g Guajacoldimethylindandion wurden mit wenig Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure kurze Zeit gekocht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Acetylderivat krystallisierte aus Alkohol in weißen, kurzen Nadeln, die bei 176 bis 177° schmolzen.

0,1377 g gaben 0,3225 CO_2 und 0,0651 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_5$	Gef.
C	64,09	63,88
H	5,38	5,29

[1]) Sie bestand anscheinend aus einem Gemisch von Mono- und Dioxyverbindung (XXXI und XXX).

Digitized by Google

Die Substanz ist in Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, ferner in heißem Alkohol und Ligroin leicht, in Petroläther schwer löslich.

Diacetylbrenzcatechindimethylindandion.

Es wurde aus Brenzcatechindimethylindandion und Essigsäureanhydrid in derselben Weise dargestellt wie der vorstehend beschriebene Körper. Es bildete weiße Nadeln, die bei 152° schmolzen.

0,1369 g gaben 0,3127 CO_2 und 0,0582 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_6$	Gef.
C	62,04	62,30
H	4,86	4,76

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Acetylguajacoldimethylindandion.

Kondensation mit Anisol.

Das mehrfach beschriebene Verfahren, auf Anisol und Dimethylmalonylchlorid angewendet, gab zwei ölige Produkte, von denen das eine neutralen, das andere phenolischen Charakter besaß. Bei Anwendung 0,1 molekularer Mengen betrug die Ausbeute an neutralem Produkt 6 g. Es wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und der Hauptteil, der zwischen 150 bis 160° bei 19 mm Druck überging und schwach halogenhaltig war, zur Analyse gebracht. Die Analysen weisen auf das Vorliegen einer Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_4$ hin, für die im theoretischen Teil die Formel XXXII mit Vorbehalt erwogen worden ist.

I. 0,1299 g gaben 0,3438 CO_2 und 0,0842 H_2O.
II. 0,3335 g „ 0,2426 AgJ (nach Zeisel).

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	72,45	72,18	—
H	6,09	7,25	—
OCH_3	10,41	—	9,61

Die Lösung in konz. Schwefelsäure war rotbraun gefärbt.

Digitized by Google

Das ölige Produkt[1]) mit Phenoleigenschaften war zum größten Teil mit Dampf destillierbar. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Entfernen des Äthers einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der Anteil, der bei 125 bis 135° und 20 mm Druck überging, war chlorfrei. Die Analyse stimmte auf ein *Isobutyrylphenol* XXXIII.

0,1451 g gaben 0,3870 CO_2 und 0,0944 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gef.
C	73,13	72,74
H	7,37	7,28

[Achte Abhandlung.]

Über Indandionderivate des Thianthrens;

von *Karl Fleischer* und *Johann Stemmer*[2]).

Heterocyclische Verbindungen, an Stelle der aromatischen Kohlenwasserstoffe zur Indandionsynthese herangezogen, haben bisher keine Derivate vom Indandiontypus geliefert. Pyridin und Chinolin wirken auf Diäthylmalonylchlorid Chlorwasserstoff abspaltend[3]), Thiophen läßt sich wohl mit substituierten Malonsäurechloriden gemäß der Friedel-Craftsschen Reaktion umsetzen, aber es entstehen dabei acyclische Mono- und Diketone[4]).

Es wurde nun im *Thianthren* eine heterocyclische Substanz gefunden, die zur Bildung von Indandionderi-

[1]) Aus dem Öl schieden sich nach längerem Stehen Spuren eines festen Körpers ab, der nicht weiter untersucht werden konnte. Nur ließ sich feststellen, daß es sich nicht um Dimethylmalonsäure handelte, da die Substanz um 10° höher und ohne Zersetzung schmolz.

[2]) Vgl. Johann Stemmer, Beitrag zur Kenntnis disubstituierter Indandione. Inaug.-Dissert. Frankfurt 1916.

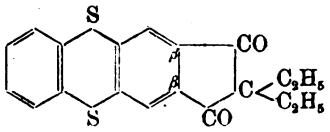
[3]) Diese Annalen **373**, 304 (1910).

[4]) Diese Annalen **373**, 305 (1910); **399**, 196 (1913).

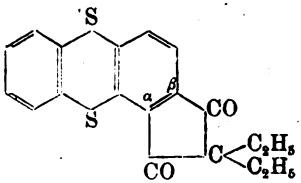
Digitized by Google

vaten befähigt ist. Die Einwirkung molekularer Mengen von Thianthren und Diäthylmalonylchlorid läßt die Entstehung der beiden Substanzen I und II voraussehen.

I



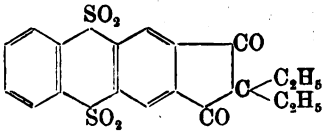
II



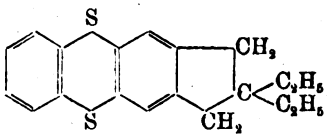
Tatsächlich hat die Kondensation nur *eine,* bei 135 bis 136° schmelzende, gelb gefärbte Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_2S_2$ eines *Thianthrendiäthylindandions* geliefert. Ein Beweis dafür, welcher der beiden obigen Formeln die Substanz entspricht, konnte noch nicht erbracht werden. Unter der Annahme jedoch, daß die beiden Schwefelatome auf die neu eintretenden Substituenten in gleicher Weise richtend wirken und diese daher in symmetrischer Stellung ins Molekül eingreifen, möchten wir der Formel I den Vorzug geben und der Einfachheit halber diese Formel (allerdings unter Vorbehalt) den weiteren Entwicklungen zugrunde legen.

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd nahm das Indandion vier Sauerstoffatome auf, um in ein Thianthrendisulfon-diäthylindandion, eine schwachgelbe Substanz vom Schmelzp. 213 bis 215° (III), überzugehen.

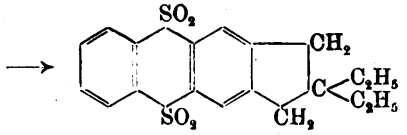
III



IV



V



Ähnlich wie andere Indandione ließ sich auch das Thianthrendiäthylindandion mit amalgamiertem Zink

Digitized by Google

und Salzsäure zu dem zugrunde liegenden Hydrinden (IV) reduzieren. Dasselbe wurde als gelbes, dickflüssiges Öl vom Siedep. 277 bis 278° (16 mm) erhalten und scheint sich auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das Indandion unter Druck zu bilden. Dagegen wird beim Kochen des Indandions mit Jodwasserstoffsäure nur eine unvollkommene Reduktion erreicht.

Der Versuch, das *Thianthrendiäthylhydrinden* (IV) nochmals mit Diäthylmalonylchlorid zu kondensieren, lieferte ein Öl, das sich bei der Vakuumdestillation zersetzte. Es gelang aber, das Hydrinden durch Wasserstoffsuperoxyd zu einem *Thianthrendisulfondiäthylhydrinden* (V), eine weiße, bei 191 bis 192° schmelzende Substanz, zu oxydieren.

Versuchsteil.

Darstellung von Thianthren.

Zur Darstellung von Thianthren haben wir uns folgender Versuchsbedingungen bedient:

In eine Mischung von 120 g Chlorschwefel (techn.) und 200 g Benzol wurden 100 g Aluminiumchlorid portionsweise, jedoch so rasch eingetragen, daß die Reaktion stürmisch verlief und zeitweilig durch Kühlen gemildert werden mußte.[1]) Nach beendetem Eintragen wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, sodann das Reaktionsprodukt mit Eisstücken zersetzt und 3 Stunden lang Wasserdampf durchgeblasen. Der Kolbenrückstand, der noch mit etwas Öl durchsetzt war, wurde abgesaugt auf Ton scharf abgepreßt und aus Benzol umkrystallisiert. Das erhaltene *Thianthren* (63 g) schmolz von 153—154°.[2])

[1]) Wurde die Reaktion vorsichtiger geleitet, so bildeten sich größere Mengen öliger Nebenprodukte.

[2]) Die Ausbeute an Thianthren (gerechnet auf den angewandten Chlorschwefel) ist besser, wie nach den von Genvresse, Bull. soc. chim. [3] **410** (1896), angegebenen Versuchsbedingungen. Fries und Vogt, diese Annalen **381**, 320 (1911), haben das Verfahren genau ausgearbeitet. Ihre Ausbeute ist höher, als oben angegeben, jedoch scheint uns unsere Vorschrift einfacher und schneller.

Digitized by Google

Kondensation von Thianthren mit Diäthylmalonylchlorid.[1])

In eine warme Lösung von 21,6 g Thianthren und 19,7 g Diäthylmalonylchlorid (0,1 molekulare Mengen) in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden im Laufe einer halben Stunde 30 g Aluminiumchlorid portionsweise eingetragen. Es trat lebhafte Reaktion unter Dunkelfärbung ein. Nach $1^1/_2$ stündigem gelinden Erwärmen wurde mit Eis zersetzt und 2 Stunden lang Dampf durchgeleitet. Der in der Wärme ölige Destillationsrückstand wurde heiß ausgegossen, und erstarrte beim Erkalten zu einer harten, krystallinischen, gelben Masse, die auf Ton abgepreßt wurde. In Benzol gelöst, krystallisierte auf Zusatz von Ligroin das *Thianthren-diäthylindandion* in zitronengelben, schiefwinkligen Prismen vom Schmelzp. 135 bis 136°. Ausbeute 17 g.

I. 0,1364 g gaben 0,3320 CO_2 und 0,0582 H_2O.
II. 0,1476 g „ 0,3610 „ „ 0,0656 „
III. 0,1977 g „ 0,2878 $BaSO_4$.
IV. 0,1849 g „ 0,2566 „

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_2S_2$	Gef. I	II	III	IV
C	67,01	66,38	66,70	—	—
H	4,74	4,78	4,97	—	—
S	18,85	—	—	19,96	19,03

Die Substanz ist in Benzol, Chloroform, Toluol schon in der Kälte leicht löslich; ebenso in heißem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Substanz eine schmutzige, blauschwarze Färbung, die auf Zusatz einer Spur verdünnter Salpetersäure in rot umschlägt.

Thianthrendisulfondiäthylindandion.

Eine Lösung von 8 g Thianthrendiäthylindandion in 50 ccm heißem Eisessig wurde mit 12 g 30prozentigem

[1]) Gelegentlich wurde versucht, das Thianthren nach der von Liebermann und Zsuffa, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 204 und 852, angegebenen Methode zu carboxylieren. Nach 16stündigem Erhitzen mit Oxalylchlorid auf 160 bis 170° unter Druck wurde das Thianthren jedoch unverändert wieder erhalten.

Digitized by Google

Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Während des zweistündigen Kochens am Rückflußkühler wurden halbstündlich noch je 3 g Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt. Aus der erkalteten Lösung schied sich das Disulfon ab, das, aus Eisessig nochmals umkrystallisiert, in schwach gelben, langen Nadeln vom Schmelzp. 213 bis 215° erhalten wurde.[1])

I. 0,1446 g gaben 0,2980 CO_2 und 0,0521 H_2O.
II. 0,1623 g „ 0,1914 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_6S_2$	Gef. I	II
C	56,40	56,21	—
H	3,99	4,03	—
S	15,87	—	16,17

Die Substanz war in Alkohol auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, sehr schwer löslich in Ligroin.

Um das Thianthrendisulfondiäthylindandion in das Selenanthrendiäthylindandion überzuführen, wurde es nach der von Krafft und Kaschau[2]) für die Gewinnung von Selenanthren angegebenen Methode mit Selen zusammengeschmolzen. Es konnte jedoch keine Verbindung der erwarteten Zusammensetzung isoliert werden.

Reduktion des Thianthren-diäthylindandions.

A. *Mit amalgamiertem Zink und Salzsäure.*

400 g geraspeltes, nach Clemmensen[3]) amalgamiertes Zink und 50 g Thianthrendiäthylindandion wurden mit Salzsäure (spez. Gew. 1,14) überschichtet und 15 Stunden unter wiederholter Zugabe von Salzsäure unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurde der Kolben-

[1]) In ähnlicher Weise läßt sich auch das einfache Thianthrendisulfon, das meist mit Hilfe von Salpetersäure dargestellt wird, durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd gewinnen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 443 (1896).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

Digitized by Google

inhalt ausgeäthert und getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl wurde im Vakuum destilliert. Bei 16 mm Druck gingen zwischen 160 bis 300° 40 g Substanz über; bei 300° trat Zersetzung ein. Bei der nochmaligen Destillation der vereinigten Fraktionen ging die Hauptmenge (23 g) bei 277 bis 278° (16 mm) als gelbes, dickflüssiges Öl über, dessen Analyse auf das *Thianthrendiäthylhydrinden* hinwies.

I. 0,1392 g gaben 0,3710 CO_2 und 0,0804 H_2O.
II. 0,2029 g „ 0,3089 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{19}H_{20}S_2$	Gef. I	Gef. II
C	73,01	72,69	—
H	6,44	6,46	—
S	20,54	—	20,87

B. *Mit Jodwasserstoffsäure.*

1 g Thianthrendiäthylindandion wurde mit 1 g rotem Phosphor und 10 bis 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,0[1]) 7 Stunden lang (unter weiterem Zusatz von 2 ccm Säure) unter Rückfluß gekocht. Das zähe Reaktionsprodukt wurde von der Flüssigkeit getrennt, in Alkohol gelöst und vom Phosphor abfiltriert. Die sich zunächst ölig abscheidende, später erstarrende Substanz ließ sich aus Ligroin umkrystallisieren und schmolz unter vorherigem Sintern bei 104 bis 106°. Trotz öfterem Umkrystallisieren konnte die Substanz, die scheinbar noch etwas Ausgangsmaterial beigemischt enthielt, nicht ganz rein gewonnen werden. Die Analyse deutet darauf hin, daß nur eine von den beiden im Indandion $C_{19}H_{16}O_2S_2$ enthaltenen Ketogruppen angegriffen worden ist.

0,1077 g gaben 0,2705 CO_2 und 0,0527 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_2S_2$	Gef.	Ber. für $C_{19}H_{18}OS_2$
C	67,01	68,50	69,88
H	4,74	5,48	5,54

[1]) Säure vom spez. Gew. 1,7 ließ die Substanz unverändert.

Digitized by Google

Thianthrendisulfondiäthylhydrinden.

Die mit 5 g 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung von 3 g Thianthrendiäthylhydrinden in 40 ccm Eisessig wurde 2 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, wobei halbstündlich noch je 3 g Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurden. Schon nach einstündigem Kochen trat Krystallabscheidung ein: die nach dem Erkalten ausgeschiedene Substanz (2,5 g) wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße, kleine Nadeln vom Schmelzp. 191 bis 192°.

I. 0,1656 g gaben 0,3654 CO_2 und 0,0773 g H_2O.
II. 0,1875 g „ 0,4158 „ „ 0,0869 g „

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4S_2$	Gef. I	Gef. II
C	60,59	60,18	60,48
H	5,36	5,22	5,19

Die Substanz war leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwerer in heißem Eisessig, wenig löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Ligroin.

Darstellung von Dimethylthianthren.[1])

In ein Gemisch von 100 g Toluol und 60 g Chlorschwefel wurden unter Kühlung allmählich 60 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der sehr heftigen Einwirkung wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, mit Eiswasser zersetzt und 3 Stunden Wasserdampf durchgeblasen. Der Kolbenrückstand wurde ausgeäthert, getrocknet und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zunächst zur Vorreinigung im Vakuum übergetrieben und das Destillat hierauf der fraktionierten

[1]) Das Dimethylthianthren ist schon von Genvresse, Bull. soc. chim. [3] **15**, 424 (1896), als ein bei 248 bis 250° (15 mm) siedendes Öl beschrieben worden. Da sich in dieser Abhandlung keine genaueren Zahlenangaben, namentlich auch im Hinblick auf die erzielte Ausbeute vorfinden, geben wir hier unsere, übrigens auch etwas abgeänderte Vorschrift wieder.

Digitized by Google

Vakuumdestillation unterworfen. Der weitaus größte Teil (41 g) ging als rotes Öl bei 244° (17 mm) über.

I. 0,1232 g gaben 0,3067 CO_2 und 0,0565 H_2O.
II. 0,1440 g „ 0,3618 „ „ 0,0642 „
III. 0,1649 g „ 0,3190 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{10}S_2$	Gef. I	II	III
C	68,78	67,89	68,52	—
H	4,95	5,13	4,99	—
S	26,26	—	—	25,58

Das Kondensationsprodukt des Diäthylmalonylchlorids mit Dimethylthianthren war ein Öl, das sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte.

[Neunte Abhandlung.]

Über die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe;

von *Karl Fleischer* und *Fritz Siefert.*[1])

In den vorhergehenden Arbeiten sind Indandionderivate der verschiedenartigsten cyclischen Systeme dargestellt und untersucht worden. Indandione, die sich von hydrierten Systemen herleiten, sind jedoch bis jetzt nicht bekannt geworden. Es wurde daher in der vorliegenden Abhandlung unternommen, die Einwirkung substituierter Malonsäurechloride auf partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe zu studieren.

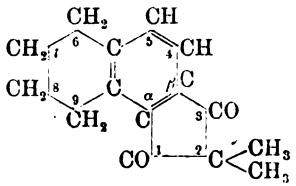
Bei der Einwirkung von *Dimethylmalonylchlorid* auf *Tetrahydronaphthalin* sieht die Theorie die Bildung von zwei Isomeren voraus:

---

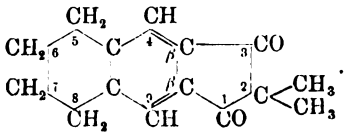
[1] Auszug aus der gleichnamigen Dissertation von F. Siefert, Frankfurt 1920.

Digitized by Google

I.



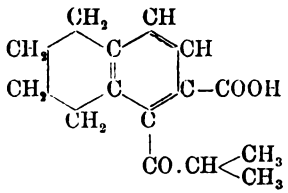
II.



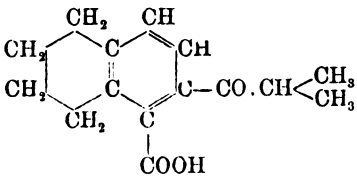
Es konnte jedoch nur eine Substanz der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_2$, ein krystallisierter Körper vom Schmelzpunkt 75°, isoliert werden. Wie weiter unten gezeigt werden wird, kommt dieser Substanz die Formel I zu. Sie soll demgemäß als *2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dion* bezeichnet werden.

Durch hydrolytische Aufspaltung ließ sie sich in eine Säure vom Schmelzp. 120° überführen. Für dieselbe sieht die Theorie die beiden Formeln

III.



IV.



voraus. Da die Ketonsäure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3$ mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion trat, soll der Formel III, die eine sterische Behinderung verständlich macht, der Vorzug gegeben werden.[1]) Die Säure ist demnach als *Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure* zu benennen.

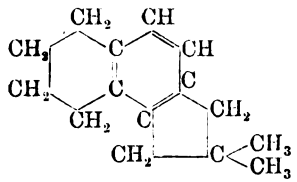
Durch Reduktion des Indandions vom Schmelzp. 75° wurde der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, eine bei 156° (18 mm) siedende Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}$ erhalten. Daß diesem Kohlenwasserstoff die Formel V zukommt, geht daraus hervor, daß er sich neuerdings mit Dimethylmalonylchlorid zu einem Indandion vom Schmelzp. 148—149° und der Zusammensetzung

[1]) Vgl. diese Annalen **402**, 57 (1913).

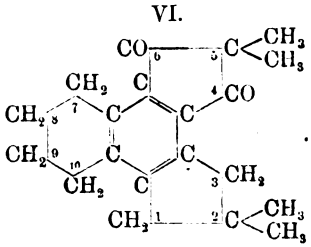
Digitized by Google

$C_{20}H_{24}O_2$ kondensieren läßt. Damit ist auch die Konstitution der beiden genetisch vorausgehenden Substanzen, des Indandions vom Schmelzp. 75° und seiner Spaltsäure, klargestellt. Dem zuletzt erwähnten Indandion vom Schmelzp. 148—149° kann nur die Formel VI eines *2-Dimethyl-5-dimethyl-tetrahydronaphth-dihydrindan-4,6-dions* zukommen.

V.

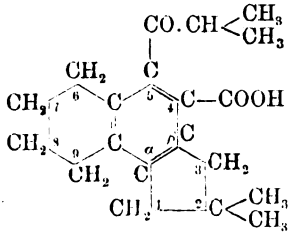


VI.

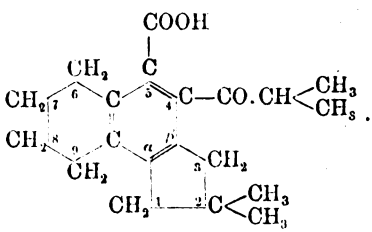


Der Indandioncharakter der Substanz kommt in seiner leichten hydrolytischen Aufspaltbarkeit zum Ausdruck. Auch für die so erhaltene Säure kommen zwei Formeln in Betracht:

VII.



VIII.



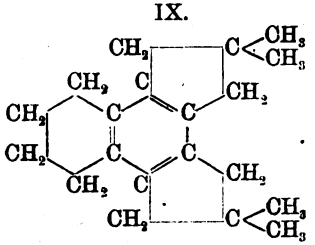
Die Spaltsäure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_3$ und dem Schmelzp. 181° verleugnet gegenüber Phenylhydrazin ebenfalls ihren Ketoncharakter. Da diesem Verhalten sowohl von Formel VII wie von VIII Rechnung getragen wird, konnte eine Auswahl zwischen den beiden Formeln nicht erfolgen. Dies soll durch die Bezeichnung *2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-hydrinden-4(5)-isobutyryl-5(4)-carbonsäure* Ausdruck finden.

Das Hydrindenindandion (Formel VI) ging bei der Reduktion in einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 105 bis 106° und der Zusammensetzung $C_{30}H_{28}$

Digitized by Google

über. Ihm entspricht die Formel IX, eines *2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindens*:

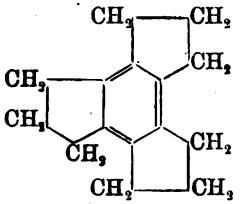
IX.



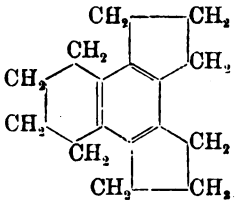
Sowohl in dieser Substanz wie in dem zugehörigen Indandion (Formel VI) liegen Vertreter einer neuen Körperklasse vor, die aus der Kombination eines Benzolkerns mit zwei hydrierten Fünfringen und einem hydrierten Sechsring entstanden zu denken ist.

Substanzen, die aus einem Benzolkern und drei hydrierten Fünfringen, bzw. drei hydrierten Sechsringen bestehen, sind bereits bekannt. Die Stammsubstanzen dieser beiden Körpertypen (Formel X und XII) sind von Wallach[1]) bzw. Mannich[2]) dargestellt worden. Derivate der Substanz X haben Freund und Fleischer[3]) erhalten. Die beiden Verbindungen der Formel VI und IX leiten sich von einer noch unbekannten Stammsubstanz XI ab, die zwischen die beiden Typen X und XII zu stellen ist.

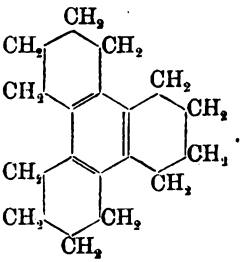
X.



XI.



XII.



Sowohl das 2-Dimethyl-tetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dion (Formel I), wie auch das 2-Dimethyl-5-dimethyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1094 (1897).

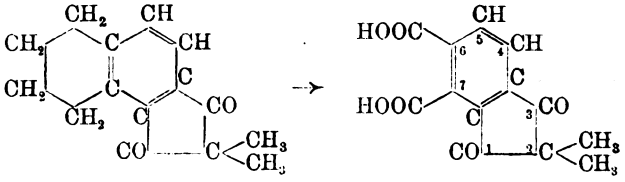
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 153 (1907).

[3]) Diese Annalen **414**, 28 (1918) (In Gemeinschaft mit E. Gofferjé).

Digitized by Google

tetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dion (Formel VI) sind dem oxydativen Abbau unterworfen worden. Die erste Substanz lieferte hierbei eine Säure vom Zersetzungspunkt 217°. Ihre Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_6$ entspricht der einer *Benz-2-dimethylindan-1, 3-dion-6, 7-dicarbonsäure* (Formel XIII).

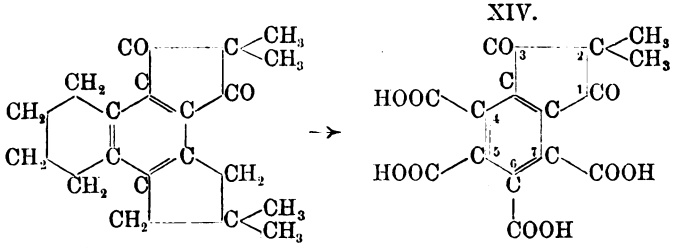
XIII.



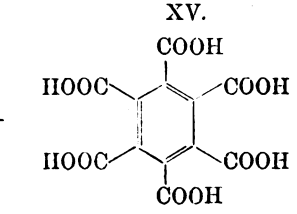
Bei der Oxydation ist lediglich ein Abbau des hydrierten Sechsringes erfolgt.

Der Abbau des Hydrindenindandions (Formel VI) ließ sich bis zu einer weiter fortgeschrittenen Oxydationsstufe verfolgen. Es wurde als letztes Abbauprodukt *Mellithsäure* (Formel XV) gefunden. Als Zwischenprodukt, dessen Isolierung einen Einblick in den Mechanismus des Reaktionsverlaufes gewährt, wurde eine Säure vom Zersetzungspunkt 277° gewonnen. Ihre Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_{10}$ entspricht der Formel XIV, einer *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure.*

XIV.



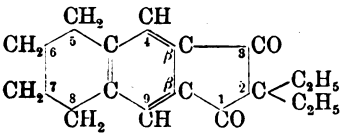
XV.



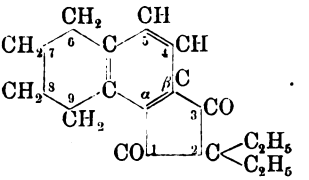
Digitized by Google

Im Gegensatz zur eben behandelten Methylreihe sind bei der Einwirkung von *Diäthylmalonylchlorid* auf *Tetrahydronaphthalin* beide von der Theorie vorausgesehenen Isomere aufgefunden worden:

XVI.

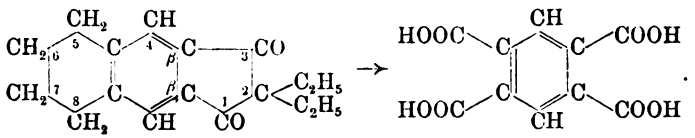


XVII.



Beide Substanzen waren fest. Sie schmolzen bei 118° bzw. bei 54—55° und besaßen beide die Zusammensetzung $C_{17}H_{20}O_2$. Die Entscheidung, wie die beiden Konstitutionsformeln auf diese beiden Substanzen zu verteilen sind, ließ sich dadurch leicht treffen, daß das bei 118° schmelzende Isomere bei der Oxydation *Pyromellithsäure* (Formel XVIII) lieferte.

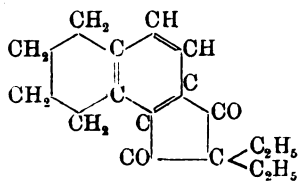
XVIII.



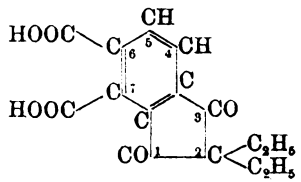
Daher ist ihm die Formel XVI zuzuschreiben und dasselbe als *2-Diäthyl-tetrahydronaphth-β,β-indan-1,3-dion* anzusprechen. Damit ist auch die Konstitution des anderen Isomeren, des *2-Diäthyl-tetrahydronapht-α,β-indan-1,3-dions* (Formel XVII) festgelegt. Es wurde aber trotzdem versucht, durch Abbau dieses Körpers einen direkten Konstitutionsbeweis zu erbringen. Die Oxydation lieferte aber keine Mellophansäure (Formel XX), die bei völligem Abbau des Indandions zu erwarten gewesen wäre, sondern blieb bei einem Zwischenprodukt, einer bei 174—176° schmelzenden Säure der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$ stehen. Diese Zusammensetzung weist auf das Vorliegen der *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* hin (Formel XIX).

Digitized by Google

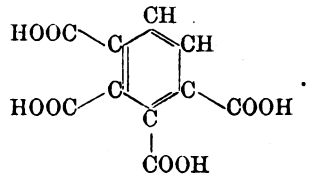
Sie ist ein höheres Homologes der bei 217° schmelzenden Säure der Formel XIII.



XIX.



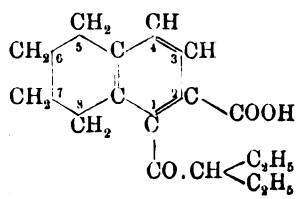
XX.



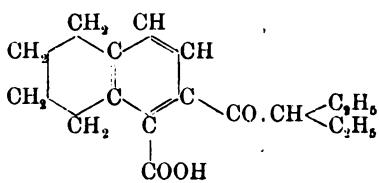
Die Kondensation des Diäthylmalonylchlorids mit Tetrahydronaphthalin bevorzugt in augenfälliger Weise die Bildung des α,β-Indandions, welches in der ungefähr dreifachen Menge wie sein Isomeres auftritt, eine Beobachtung, die übereinstimmt mit dem Befund in der Methylreihe, wo nur das Auftreten des α,β-Indandions beobachtet werden konnte.

Bei den Versuchen, die beiden isomeren Indandione (Formel XVI und XVII) mit Alkali aufzuspalten, lieferte nur das *2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dion* (Formel XVII) eine wohl definierte, bei 134—135° schmelzende Spaltsäure der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}O_3$. Ähnlich, wie bei der Methylreihe bereits dargetan, sind für diese Spaltsäuren je nach der Stelle, wo die Ringsprengung erfolgt ist, zwei Formeln in Betracht zu ziehen:

XXI.



XXII.

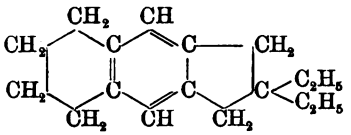


Digitized by Google

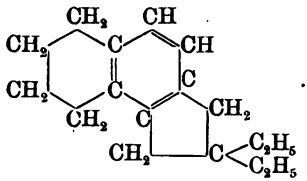
Da die Säure, offenbar infolge sterischer Hinderung, sich mit Phenylhydrazin nicht vereinigte[1]), wäre der Formel XXI der Vorzug zu geben. Sie wäre demnach als *Tetrahydronaphthalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure* zu bezeichnen.

Die Reduktion führte bei beiden Indandionen zu den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen:

XXIII.



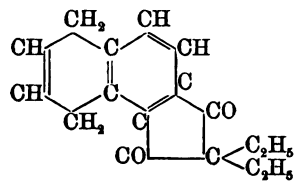
XXIV.



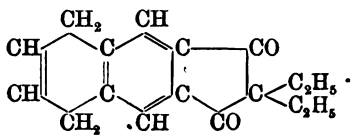
Das Reduktionsprodukt des β,β-Indandions war das bei 49° schmelzende *2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-hydrinden* (Formel XXIII), das aus dem α,β-Indandion entstehende *2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-hydrinden* (Formel XXIV) war ein bei 163—165° (12 mm) siedendes, farbloses Öl. Beide Kohlenwasserstoffe hatten die Zusammensetzung $C_{17}H_{24}$.

Weniger geeignet zur Indandionsynthese wie das Tetrahydronaphthalin erwies sich das *Dihydronaphthalin*. Es wurde bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf diesen Kohlenwasserstoff in geringer Menge ein bei 99—101° schmelzender Körper erhalten, dessen Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_2$ auf das Vorliegen eines Dihydronaphthdiäthylindandions hinweist. Auch hier sieht die Theorie wieder zwei Formeln voraus:

XXV.



XXVI.



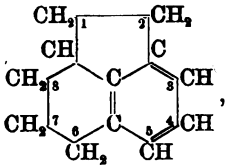
[1]) Vgl. diese Annnalen 402, 57 (1913).

Digitized by Google

Eine Auswahl konnte jedoch infolge Materialmangels nicht getroffen werden.

Ein weiterer partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoff, der in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde, ist das *Tetrahydroacenaphthen*. Dieser Kohlenwasserstoff ist zuerst vom Bamberger und Lodter[1]) hergestellt worden. Seine Konstitution ist bisher analog der des Tetrahydronaphthalins (Hydrierung nur eines aromatischen Kerns) angenommen worden,

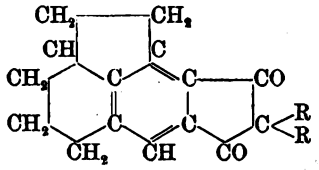
XXVII.



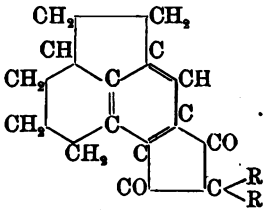
ohne daß jedoch hierfür ein exakter Beweis erbracht worden wäre. Ein solcher ist in der vorliegenden Arbeit gelungen und soll weiter unten behandelt werden; doch sei obige Konstitution für die nun folgenden Entwicklungen einstweilen vorweggenommen.

Die Theorie sieht voraus, daß bei der Einwirkung von substituierten Malonsäurechloriden auf diesen Kohlenwasserstoff zwei isomere Indandione entstehen:

XXVIII.



XXIX.



Sowohl bei der Einwirkung des Dimethyl- wie des Diäthylmalonylchlorids konnte jedoch nur das Auftreten von je *einem* Indandion beobachtet werden. Die Substanz der Methylreihe schmolz bei 105—106° und besaß die Zusammen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3076 (1887).

Digitized by Google

setzung $C_{17}H_{18}O_2$, eines Dimethyltetrahydroacenaphthindandions, das Kondensationsprodukt der Äthylreihe schmolz bei 88—89°. Seine Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2$ entsprach dem Typus eines Diäthyltetrahydroacenaphthindandions.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, kann die Frage der Konstitution dieser Indandione durch oxydativen Abbau nicht der Entscheidung zugeführt werden. Nichtsdestoweniger dürften in den beiden oben genannten Indandionen Vertreter des durch Formel XXIX dargestellten Typus zu sehen sein. Diese Ansicht gründet sich auf folgende Tatsachen: die Äthylenbrücke des Acenaphthens dirigiert neu eintretende Substituenten in die para-Stellung, wie die Bildung des Nitro-, Brom- und Acetylacenaphthens zeigt. Bei der Einwirkung von Dimethyl- bzw. Diäthylmalonylchlorid auf Acenaphthen werden sogar unter Ringschließung beide para-Stellungen dieses Kohlenwasserstoffs substituiert.[1]) Im vorliegenden Falle, wo der eine Benzolkern seines aromatischen Charakters durch Hydrierung beraubt ist (Formel XXVII) und demgemäß die Einführung eines Substituenten nach der Friedel-Craftsschen Reaktion nicht vor sich gehen kann, darf wohl angenommen werden, daß wenigstens ein Chloratom des Säurechlorids mit einem zur Brücke in para-Stellung befindlichen Wasserstoffatom in Reaktion treten wird. Das zweite Chloratom kann dann nur mit dem in Stellung 4 befindlichem Wasserstoffatom als Salzsäure austreten, und es entstehen dann vom Typus XXIX sich herleitende Substanzen.

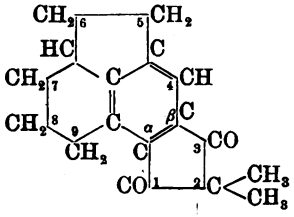
Diese Annahme steht auch im Einklang mit den beim Tetrahydronaphthalin gemachten Erfahrungen. Es konnte dort, wie oben genauer ausgeführt, bewiesen werden, daß auch bei diesem, dem Tetrahydroacenaphthen ähnlich gebauten Gebilde, die größte Neigung besteht, die Angliederung des Indandionringes vizinal zum hydrierten Kern zu vollziehen.

[1]) Freund u. Fleischer, diese Annalen **373**, 301 (1910); **399**, 191 (1913); **402**, 59 (1913).

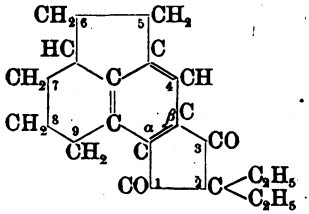
Digitized by Google

Auf Grund dieser Überlegungen soll dem Indandion vom Schmelzp. 105—106° die Formel XXX, dem Indandion vom Schmelzp. 88—89° Formel XXXI zuerteilt werden.

XXX.



XXXI.



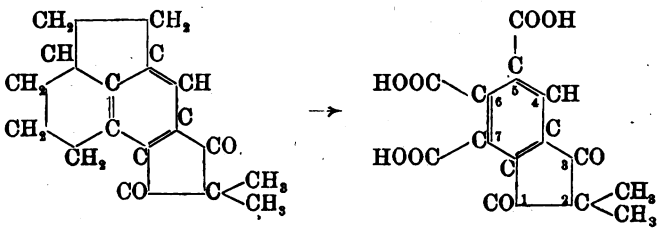
Die Substanzen sind demnach als *2-Dimethyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dion,* bzw. *2-Diäthyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dion* zu benennen.

Die zum Konstitutionsbeweis herangezogene Analogie mit der Tetrahydronaphthalinreihe findet auch in folgender Schmelzpunktsregelmäßigkeit ihren Ausdruck. In beiden Reihen schmelzen die Methylabkömmlinge der α,β-Indandione etwa 20° höher als die entsprechenden Äthylderivate.

	Methyl-verbindungen	Äthyl-verbindungen
Tetrahydronaphthalin-Reihe	75°	54—55°
Tetrahydroacenaphthen-Reihe	105—106°	88—89°

Das Indandion der Formel XXX lieferte bei der Oxydation unter Abbau der beiden hydrierten, sauerstofffreien Ringe und Erhaltung des Indandionringes die *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure* (Formel XXXII) vom Schmelzp. 245° und der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_8$.

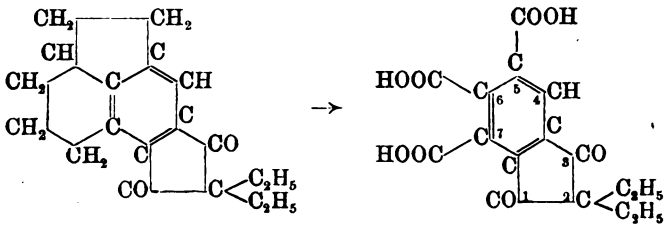
XXXII.



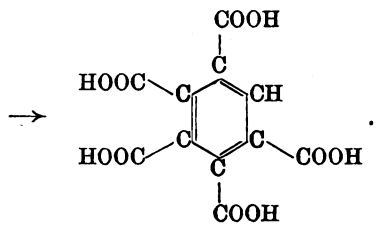
Digitized by Google

Das analoge Indandion der Äthylreihe lieferte bei der gleichen Operation das höhere Homologe der eben genannten Tricarbonsäure, die *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure* (Formel XXXIII) vom Schmelzpunkt 188—190° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_8$. Daneben konnte aber in diesem Falle durch Isolierung der *Benzolpentacarbonsäure* (Formel XXXIV) ein weiter gehender Abbau festgestellt werden.

XXXIII.



XXXIV.



Aus diesen Abbaureaktionen kann, wie oben schon bemerkt, ein Schluß auf die Konstitution der beiden Indandione nicht gezogen werden, da sowohl Abkömmlinge vom Typus XXVIII wie XXIX Polycarbonsäuren dieser Zusammensetzung liefern können. Hingegen erscheinen die vollzogenen Abbaureaktionen von Wichtigkeit für die Festlegung der *Konstitution* des *Tetrahydroacenaphthens*. Es kann nämlich aus der Isolierung der beiden Tricarbonsäuren (Formel XXXII und XXXIII)[1]) mit Sicherheit geschlossen werden, daß bei der Hydrierung des Acenaphthens *ein* Benzolkern *intakt* geblieben ist, daß

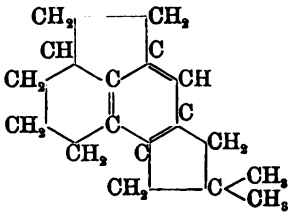
[1]) Desgleichen aus der Isolierung der Benzolpentacarbonsäure.

Digitized by Google

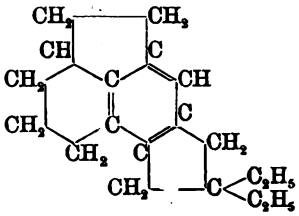
also dem Tetrahydroacenaphthen die oben schon vorweg genommene Formel XXVII zuzuerkennen ist. Dies scheint auch aus dem Grunde bemerkenswert, weil es, wie in vorliegender Arbeit versucht wurde, wegen der großen Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffs nicht möglich war, denselben zu faßbaren Produkten abzubauen, und so eine direkte Konstitutionsbestimmung durchzuführen.[1])

Beide aufgefundenen Tetrahydroacenaphthdialkylindandione ließen sich glatt zu den entsprechenden Hydrindenen reduzieren. So wurde das *2-Dimethyltetrahydroacenaphth-α,β-hydrinden* (Formel XXXV) als farbloses Öl vom Siedep. 173—175° (13 mm) und der Zusammensetzung $C_{17}H_{22}$, und das *2-Diäthyltetrahydroacenaphth-α,β-hydrinden* (Formel XXXVI) als farbloses Öl vom Siedep. 190—195° (16 mm) und der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}$ erhalten.

XXXV.



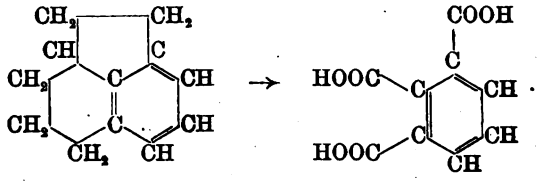
XXXVI.



Es ist schließlich noch das Verhalten des *Tetrahydrodiphenyls* bei der Indandionsynthese geprüft worden.

---

[1]) Es wurde versucht, sowohl durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr, als auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat den Kohlenwasserstoff in Hemimellithsäure überzuführen,

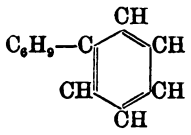


dabei wurden jedoch nur kohlige, bzw. geringe Mengen öliger Produkte erhalten.

Digitized by Google

Die Formel dieses Kohlenwasserstoffs soll hier in folgender Weise:

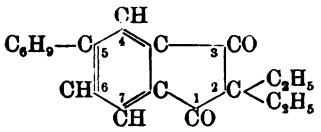
XXXVII.



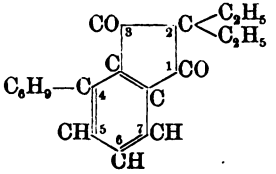
dargestellt werden, da die Lage der Doppelbindung des hydrierten Kerns noch nicht festgelegt worden ist.

Bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf diesen Kohlenwasserstoff sieht die Theorie die Bildung zweier Substanzen der Formeln XXXVIII und XXXIX voraus:

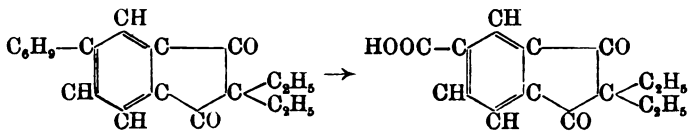
XXXVIII.



XXXIX.

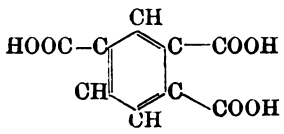


Es konnte jedoch nur die Bildung von einer Substanz der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}O_2$, eines bei 88° schmelzenden Körpers beobachtet werden. Demselben kommt die Formel des *Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dions* (Formel XXXVIII) zu; denn er lieferte bei der Oxydation *Trimellithsäure* (Formel XLI).



XL.

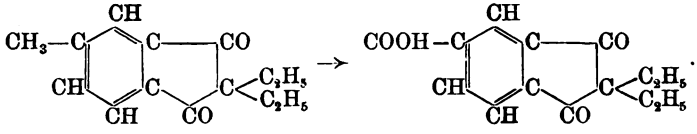
XLI.



Digitized by Google

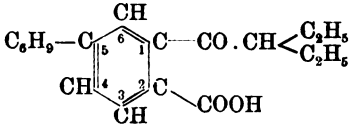
Als Zwischenprodukt wurde hierbei die *Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-5-carbonsäure* (Formel XL) isoliert, die schon früher von Fleischer in Gemeinschaft mit Melber[1]) durch Oxydation des Benz-2-diäthyl-5-methyl-indan-1,3-dions (Formel XLII) erhalten worden ist.

XLII.

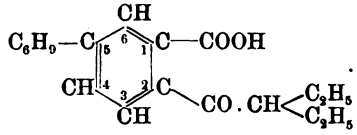


Die Aufspaltung des Indandions vom Schmelzp. 88° (Formel XXXVIII) verlief insofern etwas abweichend von den bisher beobachteten derartigen Reaktionen, als dabei nicht eine, sondern *zwei* isomere Spaltsäuren von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_3$ auftraten, für die die Theorie der beiden Formeln XLIII und XLIV voraussieht:

XLIII.



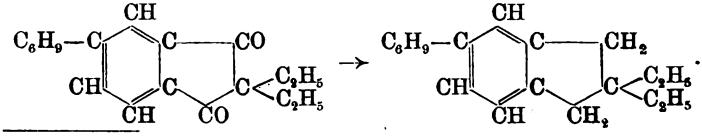
XLIV.



Wie diese beiden Formeln auf die zwei bei 198° bzw. 98—100° schmelzenden Säuren zu verteilen sind, konnte nicht ermittelt werden. Sie mögen als *α- bzw. β-Benzol-1(2)-diäthylacetyl-5-tetrahydrophenyl-2(1)-carbonsäuren* bezeichnet werden.

Auch in dieser Reihe gelang die glatte Überführung des Indandions (Formel XXXVIII) in den zugrundeliegenden, als Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylhydrinden (Formel XLV) zu benennenden Kohlenwasserstoff, ein bei 220° (27 mm) siedendes farbloses Öl der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}$.

XLV.



[1]) Melber, Dissert. Frankfurt 1917, S. 19. Vgl. die vorstehende siebente Abhandlung.

Digitized by Google

Versuchsteil.

I. Indandionderivate des Tetrahydronaphthalins.

A. Methylreihe.

Kondensation von Tetrahydronaphthalin mit Dimethylmalonylchlorid.

Man löst 44,0 g Tetrahydronaphthalin[1]) und 56,3 g Dimethylmalonylchlorid[2]) ($^1/_3$ Mole) in 150 g Schwefelkohlenstoff und kühlt in einer Kältemischung ab. Hierauf trägt man in das in einem geräumigen Kolben befindliche Reaktionsgemisch 90 g Aluminiumchlorid in größeren Portionen ein, wodurch eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ausgelöst wird. Man läßt über Nacht stehen und erhitzt dann noch 3 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung. Dann zersetzt man mit Eis und schickt etwa 1 Stunde lang einen Wasserdampfstrom durch das Reaktionsprodukt hindurch, der Schwefelkohlenstoff und unveränderte Ausgangsmaterialien übertreibt.[3]) Der Kolbenrückstand wird ausgeäthert, die Ätherlösung von Verunreinigungen abfiltriert und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Zweckmäßig nimmt man das nun folgende Verdampfen des Äthers gleich in dem Anschützkolben vor, in welchem der Rückstand nachher der Vakuumdestillation unterworfen werden soll. Vor Herstellung des Vakuums wird jedoch der im Kolben verbliebene Rückstand zur Entfernung von geringen, im dicken Öl eingeschlossenen Äthermengen mit freier Flamme erhitzt, bis die Temperatur der übergehenden Dämpfe 160° beträgt. Auf diese

---

[1]) Zu den Versuchen wurde technisches Tetrahydronaphthalin (Tetralin) verwendet.

[2]) Dasselbe wurde von der Firma E. Merck gütigst zur Verfügung gestellt.

[3]) Gelegentlich eines Versuches gingen schließlich mit den Wasserdämpfen auch geringe Mengen Naphthalin über.

Digitized by Google

Weise läßt sich das lästige Aufschäumen während der Vakuumdestillation hintanhalten.[1]) Das Kondensationsprodukt beginnt bei 30 mm Druck bei 210° als schweres gelbes Öl überzudestillieren. Nachdem bei 260° die Hauptmenge übergegangen ist, und das Öl eine rötliche Farbe annimmt, unterbricht man die Destillation und gießt das Destillat aus. Es erstarrt nach wenigen Stunden zu einer geruchlosen, gelben Masse. Die Ausbeute betrug bei mehreren in gleicher Weise angestellten Versuchen stets 50 g. Man löst die Substanz in kochendem 96prozentigem Alkohol, woraus sich beim Abkühlen ein dicker, weißer Krystallbrei abscheidet. Abgesaugt und auf Ton gebracht, beträgt die Ausbeute 27 g an reiner, weißer Substanz vom Schmelzp. 75°. In diesem Körper liegt das *2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dion* (Formel I) vor. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man noch weitere 8 g[2]). Zum Umkrystallisieren hat sich auch Ligroin als sehr zweckmäßig erwiesen.

I. 0,2037 g gaben 0,5872 CO_2 und 0,1292 H_2O.
II. 0,2058 g „ 0,5967 CO_2 „ 0,1285 H_2O.
III. 0,1479 g „ 0,4280 CO_2 „ 0,0967 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2$	Gef. I	II	III
C	78,90	78,62	79,07	78,93
H	7,07	6,93	6,98	7,31

Aufspaltung des 2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dions.

1 g Indandion (Schmelzp. 75°) wird mit 5 cc Kalilauge (1:1) so lange unter Kochen eingeengt, bis sich unter Knattern ein gelbliches, auf der stark alkalischen

[1]) In ähnlicher Weise wurde diesbezüglich auch bei den noch zu beschreibenden Kondensationen verfahren.

[2]) Nach völligem Verjagen des Lösungsmittels aus der Mutterlauge verblieb ein dickes, gelbes Öl, das der Vakuumdestillation unterworfen, bei stetig steigender Temperatur überging und nach monatelangem Stehen nur geringe Neigung zur Krystallisation zeigte.

Digitized by Google

Flüssigkeit schwimmendes Kalisalz der durch Aufspaltung entstandenen Säure bildet. Dasselbe wird nach dem Abgießen der starken Lauge in Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Salzsäure zunächst eine milchige Trübung hervorgerufen, die sich nach einigem Stehen zu einer halbfesten, an der Wandung des Gefäßes haftenden Masse zusammenballt. Nach dem Lösen in Ligroin[1]) scheiden sich weiße, mikroskopische Nädelchen ab, die sich in Form von Krusten an der Wandung des Gefäßes absetzen. Aus 3 g Indandion wurde etwa 1 g Säure erhalten. Der Schmelzpunkt liegt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 120°. In dieser Substanz liegt die *Tetrahydronaphthalin-1-isobutyryl-2-carbonsäure* (Formel III) vor.

0,2150 g gaben 0,5790 CO_2 und 0,1424 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O_3$	Gef.
C	73,14	73,45
H	7,37	7,41

Beim Versuche, die Säure mit Phenylhydrazin zu kondensieren, wurde die unveränderte Säure wiedergewonnen.

Reduktion des 2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dions.

Zu 160 g granuliertem, amalgamiertem, in einem $1^1/_2$ l-Rundkolben befindlichen Zink[2]) werden 20 g des Indandions (Schmelzp. 75°) hinzugefügt und mit 250 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) übergossen. Das Gemisch wird auf einem Babotrichter zu gelindem Sieden erhitzt. Während der Dauer des Versuches wird durch zeitweises Hinzufügen von etwas Säure dafür gesorgt, daß eine lebhafte Wasserstoffentwicklung bestehen bleibt. Insgesamt werden 750 ccm Salzsäure verbraucht. Das Fort-

[1]) Aus zu wenig Lösungsmittel hat die Säure die Neigung, sich ölig abzuscheiden.

[2]) Die Amalgamierung des Zinks wurde nach Clemmensen Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913), vorgenommen.

Digitized by Google

schreiten der Reaktion macht sich dadurch kenntlich, daß die gelbe Schicht des geschmolzenen Körpers langsam eine hellere Farbe annimmt. Nach vierzehnstündigem Kochen hebt man die Ölschicht vorsichtig im Scheidetrichter ab, spült Kolben und Scheidetrichter mit etwas Äther nach und trocknet über geschmolzenem Chlorcalcium.[1]) Nach Verdampfen des Äthers wird der fast farblose Rückstand über Natrium im Vakuum destilliert. Bei 140° beginnend, destilliert die Hauptmenge des *2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-hydrindens* (Formel V) als wasserhelles, leicht bewegliches Öl von schwach petrolartigem Geruch bei 156° (18 mm) über (12,3 g). Im Kolben blieb nahezu kein Rückstand. Ausbeute 70 Proz. der Theorie.

I. 0,1852 g gaben 0,6152 CO_2 und 0,1652 H_2O.
II. 0,1527 g „ 0,5046 CO_2 „ 0,1394 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}$	Gef. I	Gef. II
C	89,93	90,60	90,12
N	10,07	9,98	10,21

$d_{18°} = 0{,}968_5$ $n_D = 1{,}5320$

Molekularrefraktion: Ber. für $C_{15}H_{20}$ 63,675 Gef. (Lorenz-Lorentz) 64,22

Kondensation von 2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-hydrinden mit Dimethylmalonylchlorid.

Ein Gemisch von 20,0 g Kohlenwasserstoff (0,1 Mol) und 25,5 g Dimethylmalonylchlorid (0,15 Mol) in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde mittels 37 g Aluminiumchlorid, das innerhalb $^1/_4$ Stunde portionsweise in das Gemisch eingetragen wurde, zur Kondensation gebracht. Gegen Ende wurde die Reaktionsmasse breiig. Sodann wurde auf dem Wasserbade $2^1/_2$ Stunden bis zum Aufhören der

[1]) Es ist unzweckmäßig, den gesamten Kolbeninhalt auszuäthern, da der Äther in der stark salzsauren Chlorzinklösung in hohem Grade löslich ist. Auch das Abtreiben des Kohlenwasserstoffs aus der Reaktionsflüssigkeit ist wegen seiner Schwerflüchtigkeit nicht durchführbar.

Digitized by Google

Salzsäureentwicklung erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, zersetzt mit Eis und treibt mit Wasserdampf Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretenes Dimethylmalonylchlorid über. Das Gewicht des nicht flüchtigen Kolbenrückstandes, der beim Erkalten zu einer braunen, spröden, amorphen Masse von muscheligem Bruche erstarrte, betrug 32 g. Durch Umlösen aus absolutem Alkohol kann man den Körper krystallinisch erhalten. Jedoch läßt sich durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle eine Entfärbung der Substanz nicht erzielen. Das Filtrat schied vielmehr zunächst eine stark braungefärbte, krystallinische Bodenschicht (3,3 g) ab, die, nochmals umkrystallisiert, bei 146—148° schmolz. Die auf diese Fraktion folgende Abscheidung bestand aus gelbgefärbten Krystallen (7,5 g), die, ein zweites Mal umkrystallisiert, bei 148—149° schmolzen und den gleichen Körper, jedoch in reinerer Form repräsentierten. Die Mutterlaugen lieferten noch weitere 2 g verunreinigten Materials. Die Farbe des *2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions* (Formel VI) blieb trotz wiederholten Umkrystallisierens hellgelb.

Das Analysenmaterial wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

I. 0,2060 g gaben 0,6068 CO_2 und 0,1521 H_2O.
II. 0,1862 g „ 0,5520 CO_2 „ 0,1328 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	81,03	80,34	80,86
H	8,17	8,26	7,98

Aufspaltung des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions.

Je 1 g Indandion (Schmelzp. 148—149°) wurde im Reagenzrohr mit 5 ccm Kalilauge (1:1) ohne Rückflußkühlung so lange gekocht, bis sich ein Kalisalz als fester Klumpen abschied. Es wurde noch eine Minute im Sieden erhalten, dann die starke Lauge abgegossen, der Klum-

Digitized by Google

pen in Wasser gelöst und von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert. Auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure schieden sich weiße Flocken ab. Aus 2 g angewandter Substanz wurden 1,6 g der rohen Spaltsäure gewonnen. Die *2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-hydrinden-4(5)-isobutyryl-5(4)-carbonsäure* (Formel VII und VIII) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie krystallisiert aus Chloroform in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln (0,7 g) und schmilzt unter kurzem vorherigem Erweichen bei 181°.

0,1723 g gaben 0,4835 CO_2 und 0,1270 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_3$	Gef.
C	76,38	76,53
H	8,30	8,25

Bei dem Versuche, die Ketogruppe mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen, wurde die Säure unverändert zurückerhalten.

Reduktion des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions.

5 g des Indandions (Schmelzp. 148—149°) wurden mit 40 g granuliertem, amalgamiertem Zink[1]) und 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19), wozu im Laufe des Versuchs noch weitere 100 ccm portionsweise hinzugefügt wurden, am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz schmolz nach und nach zusammen und war in dieser Form der Reduktion leicht zugänglich. Nach mehrstündiger Einwirkung schieden sich im oberen, kälteren Teil des Gefäßes lange, weiße Nadeln, von der reduzierten Substanz herrührend, ab. Nach 10stündigem Kochen erstarrte das Reaktionsprodukt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die durch Verunreinigungen hellgrau gefärbt war. Sie wurde auf Ton abgepreßt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das *2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrinden* Formel IX) bildete weiße, mikroskopische Prismen, die

[1]) Clemmensen, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1837 (1913).

Digitized by Google

nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 105—106° schmolzen.

I. 0,1967 g gaben 0,6425 CO_2 und 0,1779 H_2O.
II. 0,1325 g „ 0,4342 CO_2 „ 0,1258 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{26}$	Gef. I	Gef. II
C	89,48	89,08	89,36
H	10,52	10,12	10,63

Die Substanz ist in kaltem Methylalkohol schwer, leicht in Aceton, Ligroin und Äther löslich.

Oxydation des 2-Dimethyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dions unter Druck.

1 g des Indandions (Schmelzp. 75°) wurde mit 3 g rauchender Salpetersäure und 1,5 g Wasser im Bombenrohr 6 Stunden auf 120° und weitere 18 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand nach dem Öffnen aus einer klaren, grünen Flüssigkeit. Über Nacht setzten sich an den Rohrwandungen Drusen weißer Krystalle ab. Der Bombeninhalt wurde mit Wasser herausgespült und auf dem Wasserbade stark eingeengt. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wurde scharf abgesaugt und auf Ton gebracht. Das Filtrat hinterließ nach dem völligen Eindunsten geringe Mengen eines öligen Rückstandes. Die feste Substanz krystallisierte aus Wasser, worin sie in der Kälte ziemlich schwer löslich war, in langen, feinen Nadeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren war die Säure rein weiß und schmolz unter kurzem vorherigem Erweichen bei 217° unter Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

0,1848 g gaben 0,4037 CO_2 und 0,0591 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_6$	Gef.
C	59,52	59,58
H	3,85	3,57

Sowohl Herkunft, wie Zusammensetzung, Löslichkeit und Krystallform weisen auf die von Freund und

Digitized by Google

Fleischer[1]) vor einigen Jahren erhaltene *Benz-2-dimethyl-indan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* (Formel XIII) hin. Der Schmelzpunkt der früher beschriebenen Verbindung ist allerdings bei 229—233° angegeben worden. Ob diese Differenz auf einen verschiedenen Reinheitsgrad oder eine verschiedene Schnelligkeit beim Erhitzen zurückzuführen ist, konnte mangels eines Vergleichspräparates nicht festgestellt werden.

Oxydation des 2-Dimethyl-5-dimethyltetrahydronaphthdihydrindan-4,6-dions.

1 g Indandion (Schmelzp. 148—149°) wurde mit 3 g rauchender Salpetersäure und 1,5 g Wasser im Einschlußrohr unter langsamen Anheizen 24 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen war der Inhalt vollkommen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich nur schwer mit heißem Wasser herausspülen ließ. Der gesamte Rohrinhalt wurde fast zur Trockene eingeengt, um die überschüssige Salpetersäure zu verjagen; die schwerlösliche Krystallmasse wurde in einer reichlichen Menge kochenden Wassers aufgenommen. Noch in der Wärme schieden sich gelbliche, zentrisch gelagerte Nadeln aus. Beim Erkalten erstarrte der ganze Gefäßinhalt zu einem dicken Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und mit etwas Wasser gewaschen. Die Substanz (0,3 g) begann bei 260° zu sintern und sich zu bräunen, um bei 277° unter Zersetzung durchzuschmelzen. Die Analyse des Körpers, der von gelblicher Farbe mit einem grünen Stich war und sich als stickstofffrei erwies, weist auf die *Benz-2-dimethyl-indan-1,3-dion-4,5,6,7-tetracarbonsäure* (Formel XIV) hin.

0,0945 g gaben 0,1807 CO_2 und 0,0278 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_{10}$	Gef.
C	52,42	52,02
H	2,88	3,29

Das Filtrat dieser Substanz wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt. Auf Zusatz von rauchender

[1]) Diese Annalen **399**, 208 (1913).

Digitized by Google

Salpetersäure schied sich rasch ein weißer krystallinischer Körper aus, der, dreimal in wenig Wasser gelöst und durch rauchende Salpetersäure wieder gefällt, schließlich bei 285° unter Aufschäumen und Zersetzung schmolz. Die Substanz wurde sowohl durch Vergleichung mit einem aus mellithsaurem Natrium[1]) hergestellten Präparat von Mellithsäure, sowie durch die Euchronreaktion und Analyse als Mellithsäure (Formel XV) identifiziert (0,3 g).

Zur Analyse wurde das Material bei 110° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1225 g gaben 0,1911 CO_2 und 0,0235 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_6O_{12}$	Gef.
C	42,10	42,54
H	1,76	2,14

B. Äthylreihe.

Darstellung von Diäthylmalonylchlorid.

Bei der Darstellung des zu den folgenden Versuchen benötigten Diäthylmalonylchlorids haben wir uns der nachstehend beschriebenen Arbeitsbedingungen bedient:

Man mischt 36,2 g Diäthylmalonsäure mit 100 g Phosphorpentachlorid[2]) in einem kurzhalsigen, mit Steigrohr versehenem Kolben von 200 ccm Inhalt. Sobald die Reaktion beginnt, kühlt man mit Wasser. Unter starker Salzsäureentwicklung wird das Gemisch flüssig. Nach einstündigem Stehen erwärmt man noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung eingetreten ist. Unter Anwendung eines Linnemannschen Fraktionieraufsatzes wird nun das Produkt aus demselben Kolben fraktioniert. Man fängt folgende Fraktionen auf: I. bis 130°, II. von 130—160°, III. von 160—200°. Es ver-

[1]) Durch elektrolytische Oxydation von Kohle gewonnen. Für die Überlassung dieses Präparats sind wir den Herren Prof. Dr. Lorenz und Dr. Hausmann zu Dank verpflichtet.

[2]) Diese Mengen wurden gewählt, um das lästige Abwägen des Phosphorpentachlorids, das in der $1^1/_2$fachen theoretisch erforderlichen Menge vorhanden sein soll, zu vermeiden.

Digitized by Google

bleibt nur ein geringer, brauner Rückstand. Alle drei Fraktionen sind farblos. Es wird nun unter Anwendung eines etwas kleineren Rundkölbchens, jedoch unter Beibehaltung des Linnemannschen Fraktionieraufsatzes, nochmals in der Weise fraktioniert destilliert, daß man aus Fraktion I die flüchtigen Bestandteile bis 130° abtreibt und zu dem Rückstand Fraktion II hinzufügt, und nun die flüchtigen Anteile bis 160° entfernt. Wenn man jetzt noch die dritte Fraktion hinzufügt und weiter destilliert, steigt die Temperatur rasch in die Höhe, um bei 194—195° konstant zu bleiben, bei welcher Temperatur das reine *Diäthylmalonylchlorid* als farblose Flüssigkeit überdestilliert. Die Ausbeute beträgt 32 g gleich 72,5 Proz. der Theorie.

Kondensation von Tetrahydronaphthalin mit Diäthylmalonylchlorid.

44,0 g Tetrahydronaphthalin und 65,7 g Diäthylmalonylchlorid ($^1/_3$ Mole) wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben in der Kälte portionsweise so lange mit Aluminiumchlorid versetzt, bis ein neuerlicher Zusatz keine nennenswerte Reaktion mehr hervorrief. Bei einem Ansatze waren hierzu 83 g, bei einem zweiten 114 g Aluminiumchlorid erforderlich. Es wurde nun auf dem Wasserbade $1^1/_2$ Stunden bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung erhitzt. Hierauf wurde das braune, breiige Reaktionsprodukt durch Zugabe von Eis zersetzt. Ein Wasserdampfstrom trieb neben Schwefelkohlenstoff geringe Mengen der nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien über. Sobald sich im Kühler eine weiße, feste Masse abschied, wurde die Destillation unterbrochen, der Kolbenrückstand nach dem Erkalten ausgeäthert und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde in einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage abdestilliert und daran anschließend eine Vakuumdestillation des ver-

Digitized by Google

bliebenen Rückstandes ausgeführt[1]). Von 210° (15 mm) beginnend, ging unter langsamem Ansteigen des Thermometers ein gelbes Öl über. Als die Temperatur auf 260° gestiegen war und sich das Destillat rötlich färbte, wurde die Destillation unterbrochen und die Vorlage entleert. Das Destillat erstarrte über Nacht zu einer gelblichen wachsartigen Masse (63 g). Zur Entfernung öliger Beimengungen wurde das Material mit wenig absolutem Alkohol in der Kälte digeriert und die ungelöst verbliebene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse abgesaugt und auf Ton abgepreßt (53 g). Der unscharfe Schmelzpunkt dieses Materials — es begann bei 60° zu erweichen, war aber erst bei 105° durchgeschmolzen — wies darauf hin, daß keine einheitliche Substanz vorlag.

Die gesamte Substanzmenge wurde daher in absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich im Laufe von mehreren Stunden das *2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-indan-1,3-dion* (Formel XVI) in großen, wasserhellen Prismen aus, die, nochmals umkrystallisiert, bei 118° schmolzen (10 g).

I. 0,1180 g gaben 0,3469 CO_2 und 0,0786 H_2O.
II. 0,1640 g „ 0,4773 CO_2 „ 0,1137 H_2O.
III. 0,1212 g „ 0,3522 CO_2 „ 0,0839 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2$	Gef. I	II	III
C	79,64	80,17	79,37	79,25
H	7,87	7,45	7,74	7,74

Die Substanz ist in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, etwas weniger leicht in kaltem Ligroin und Eisessig, in Methyl- und Äthylalkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich.

In den Mutterlaugen dieses Indandions (Schmelzp. 118°) ist das *2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dion* (Formel XVII) enthalten, welches sowohl in Alkohol, wie auch

[1]) Auch hier wurden die letzten Reste von Äther vor dem Evakuieren durch Erhitzen mit freier Flamme aus der dicklichen, öligen Masse entfernt.

Digitized by Google

den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und daher leicht von seinem Isomeren getrennt werden konnte. Die alkoholischen Mutterlaugen des ersten Indandions mußten beinahe vollständig eingedunstet werden, worauf das zweite Indandion in Form von gelblichen, großen, fächerartig angeordneten Krystallen erstarrte (43 g). Zum Umkrystallisieren wurde in wenig heißem 96 prozentigem Alkohol gelöst. Die nach dem Abkühlen, besonders nach Animpfen und Anreiben sich rasch vermehrende Krystallisation, weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln, wurde abgesaugt und auf Ton gebracht (27 g). Aus der Mutterlauge ließen sich noch einige Gramm weniger reiner Substanz isolieren.[1]) Die analysenreine Substanz schmolz bei 54—55°.

I. 0,2057 g gaben 0,5994 CO_2 und 0,1438 H_2O.
II. 0,2144 g „ 0,6231 CO_2 „ 0,1491 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2$	Gef. I	II
C	79,64	79,47	79,26
H	7,87	7,82	7,78

Die Substanz ist in Aceton, Ligroin, Äther und absolutem Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, weniger leicht in 96prozentigem Alkohol und Methylalkohol.

Aufspaltung des 2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dions.[2])

1 g Indandion (Schmelzp. 54—55°) wurde im Reagenzrohr in der schon beschriebenen Weise mit Kalilauge (1:1) behandelt, bis das entstandene Kaliumsalz sich zusammen-

[1]) Beim Eindunsten der Mutterlauge blieb ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum destilliert, bei stetig steigender Temperatur überging; das Destillat zeigte auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation.

[2]) Der Versuch, aus dem 2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-indan-1,3-dion vom Schmelzp. 118° eine Spaltsäure darzustellen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es wurde ein halbfester Körper erhalten, der auch nach längerem Stehen nicht fest wurde und sich aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln ölig abschied.

Digitized by Google

ballte. Es wurde in Wasser gelöst, von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und dieses nochmals der Schmelze unterworfen. Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes fiel auf Zusatz von Salzsäure die Spaltsäure zuerst ölig aus. Beim Stehen über Nacht klärte sich die milchige Trübung der überstehenden Flüssigkeit, und das abgeschiedene Produkt nahm halbfeste Konsistenz an. Der lufttrockne Körper wurde durch längeres Kochen in Ligroin gelöst. Beim Abkühlen des Lösungsmittels fiel die Säure schnell und reichlich in weißen, feinen Krystallen aus, die sich unter dem Mikroskop als langgestreckte, beiderseits zugespitzte Platten darboten. Bei 133° begann die *Tetrahydronaphthalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure* (Formel XXI) zu erweichen, um bei 134—135° durchzuschmelzen.

0,1146 g gaben 0,3133 CO_2 und 0,0868 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_3$	Gef.
C	74,40	74,56
H	8,09	8,47

Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Phenylhydrazin wurde nach Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins mit verdünnter Essigsäure die Säure unverändert zurückerhalten.

Reduktion des 2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-indan-1,3-dions.

10 g Indandion (Schmelzp. 118°) wurden mit 80 g granuliertem, nach Clemmensen amalgamiertem Zink und 250 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 14 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die angegebene Menge Salzsäure wurde nicht auf einmal angewandt, sondern nach und nach portionsweise im Laufe des Versuchs hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt war nach dem Erkalten des Kolbeninhalts fest und von öligen Beimengungen durchsetzt. Es wurde nach der Scheidung von der salzsauren Lösung durch Digerieren mit kaltem absolutem Alkohol von den öligen Bestandteilen befreit. Der krystallinische Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und von metallischen Verunreinigungen abfiltriert. Der

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff, in welchem das *2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-hydrinden* (Formel XXIII) vorliegt, schied sich in weißen, langen Nadeln vom Schmelzp. 49° ab (4 g).

I. 0,1749 g gaben 0,5729 CO_2 und 0,1618 H_2O.
II. 0,2238 g „ 0,7348 CO_2 „ 0,2094 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}$	Gef. I	Gef. II
C	89,40	89,33	89,54
H	10,60	10,35	10,47

Reduktion des 2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dions.

Zur Reduktion des Indandions (Schmelzp. 54—55°) wurden auf 20 g Substanz 160 g amalgamierter Zinkspäne und 250 ccm portionsweise zugesetzte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) verwendet. Nach 14 stündigem Kochen wurde das entstandene Öl im Scheidetrichter abgehoben, die an den Gefäßwandungen haften gebliebenen Substanzreste in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit der abgehobenen Ölschicht vereinigt und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der verbliebene Rückstand einer rohen Reinigung in der Weise unterzogen, daß die gesamte Menge des *2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-hydrindens* (Formel XXIV) bis auf einen geringen harzigen Rest im Vakuum abdestilliert wurde. Bei der nun folgenden fraktionierten Destillation wurden bei 12 mm Druck folgende Fraktionen aufgefangen:

I. 140—163° . . 2,2 g
II. 163—165° . . 6,4 g
III. 165—170° . . 3,4 g

Es verblieb kein Rückstand. Sämtliche drei Fraktionen waren farblose Öle von petrolartigem Geruch. Fraktion II wurde analysiert:

I. 0,1605 g gaben 0,5245 CO_2 und 0,1542 H_2O.
II. 0,2086 g „ 0,6810 CO_2 „ 0,2026 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}$	Gef. I	Gef. II
C	89,40	89,13	89,04
H	10,60	10,75	10,87

Digitized by Google

Der Kohlenwasserstoff lieferte, mit Diäthylmalonylchlorid und Aluminiumchlorid in der üblichen Weise kondensiert, ein festes, amorphes Produkt von gelber Farbe und glasartiger Konsistenz, das sich nicht umkrystallisieren ließ, und sich bei der Destillation im Vakuum zersetzte.

Oxydation des 2-Diäthyltetrahydronaphth-β,β-indan-1,3-dions.

3 g des Indandions (Schmelzp. 118°) wurden mit 9 g rauchender Salpetersäure und 4,5 g Wasser 20 Stunden unter Druck auf 160° erhitzt.[1]) Beim Öffnen der Bombe erstarrte der gelbe ölige Inhalt derselben zu einem dicken Brei, der, auf Ton gepreßt und aus wenig Wasser umkrystallisiert, sich in rhombischen Platten abschied. Die Substanz, die bei 279° schmolz, nachdem bei 260° Sinterung eingetreten war, wurde durch Analyse, Schmelzpunkt, sowie durch direkten Vergleich mit *Pyromellithsäure* (Formel XVIII) mit dieser identisch befunden.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1074 g gaben 0,1867 CO_2 und 0,0218 H_2O.
II. 0,1409 g „ 0,2441 CO_2 „ 0,0296 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gef. I	Gef. II
C	47,23	47,41	47,25
H	2,38	2,27	2,35

Oxydation des 2-Diäthyltetrahydronaphth-α,β-indan-1,3-dions.

3 g Indandion (Schmelzp. 54—55°) wurden mit einem Gemisch von 6 g rauchender Salpetersäure und 3 g Wasser 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Der Rohrinhalt schied beim Einengen und Versetzen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) einen geringen

[1]) Es wurde bei verschiedenen Versuchen, die unter milderen Versuchsbedingungen ausgeführt worden waren, ein schwer zu trennendes Gemisch von zum Teil stickstoffhaltigen Substanzen erhalten.

Digitized by Google

gelblichen Niederschlag aus, der wegen seines unscharfen Schmelzpunktes und seiner geringen Menge nicht weiter untersucht wurde. Aus dem Filtrate krystallisierte, nachdem es stark eingeengt war, nach 2 Tagen ein gelblich gefärbter Körper in derben Nadeln (1 g) aus. Dieselben wurden aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) umkrystallisiert, und schmolzen nach vorherigem Sintern von 160° an[1]) bei 174—176°. Die Substanz war stickstofffrei.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° im Vakuum getrocknet, wobei sie vollkommen weiß wurde.

0,0947 g gaben 0,2150 CO_2 und 0,0394 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_6$	Gef.
C	62,05	61,92
H	4,86	4,66

Die Analyse weist auf das Vorliegen der *Benz-2-diäthylindan-1,3-dion-6,7-dicarbonsäure* (Formel XIX) hin.

Kondensation von Dihydronaphthalin mit Diäthylmalonylchlorid.

32,5 g Dihydronaphthalin und 49,3 g Diäthylmalonylchlorid (0,25 Mole) wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 100 g Aluminiumchlorid innerhalb einer Stunde portionsweise zugesetzt. Bei Zugabe der letzten 30 g wurde die Reaktion träge und das Reaktionsgemisch nahm eine breiige Konsistenz an. Es wurde hierauf $2^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Am folgenden Tage wurde die Reaktionsmasse mit Wasser unter äußerer Wasserkühlung zersetzt; Schwefelkohlenstoff und nicht in Reaktion getretene Ausgangsmaterialien wurden durch eine zweistündige Wasserdampfdestillation abgeblasen. Der in der Wärme ölige Reaktionsrückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer braunen, spröden Masse von muscheligem Bruche. Sie wurde in Äther aufgenommen, filtriert und die Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der ver-

[1]) Offenbar Anhydrisierung.

Digitized by Google

bleibende Rückstand einer Vakuumdestillation im Anschützkolben unterworfen. Bei 180° begann ein gelbes Öl überzugehen, welches sich bei steigender Destillationstemperatur rötlich färbte. Als bei 200° Zersetzungsdämpfe auftraten, wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat erstarrte zum Teil zu einer weißen, krystallinischen, von zähem Öl durchsetzten Masse. Um die Krystalle von dem Öl zu trennen, wurde auf Ton gestrichen. Sie schieden sich aus Ligroin in zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 99—101° ab (2 g). Die Analyse weist auf ein *Dihydronaphthdiäthylindandion* (Formel XXV oder XXVI) hin.[1])

0,1259 g gaben 0,3722 CO_2 und 0,0767 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$	Gef.
C	80,27	80,63
H	7,13	6,82

II. Indandionderivate des Tetrahydroacenaphthens.

Darstellung des Tetrahydroacenaphthens.

Die von Bamberger und Lodter[2]) angegebene Methode wurde zwecks Erzielung besserer Ausbeuten und größerer Reinheit des Endproduktes etwas abgeändert und sei dieserhalb hier nochmals angeführt.

In einen 3 l-Kolben, der 72 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium enthält und mit sehr weitem und energisch wirkendem Rückflußkühler versehen ist, gießt man die siedende Lösung von 60 g Acenaphthen in 600 g Amylalkohol. Wenn die äußerst stürmische Reaktion nachläßt, wird das Reaktionsgemisch durch Anheizen weiter im Sieden erhalten, bis sich alles Natrium gelöst

[1]) Es sind auch Versuche unternommen worden, um die Einwirkung des Diäthylmalonylchlorids auf Dihydroanthracen und Tetrahydrophenanthren zu studieren. Es wurden dabei jedoch gelbe, harzige, spröde Produkte erhalten, die sich nicht krystallisieren ließen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3067 (1887).

Digitized by Google

hat, was nach etwa 3 Stunden erreicht ist. Den noch flüssigen Kolbeninhalt gießt man in Wasser ein und hebt die Amylalkoholschicht ab. Nach kurzem Trocknen mit geglühter Pottasche destilliert man mittelst Kolonnenaufsatz den Amylalkohol ab. Wenn die Temperatur auf 200° gestiegen ist, bricht man die Destillation ab. Die Destillationsrückstände zwei solcher Ansätze unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, die so lange fortgesetzt wird, bis sich Krystalle im Kühlrohr abscheiden. Die vereinigten Destillate werden ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand einer Vakuumdestillation über Natrium unterworfen. Nach geringem Vorlauf geht die Hauptmenge bei 138—139° (24 mm) über. Ausbeute 99 g aus 120 g Acenaphthen.

I. 0,1321 g gaben 0,4411 CO_2 und 0,1058 H_2O.
II. 0,1909 g „ 0,6393 CO_2 „ 0,1510 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}$	Gef. I	Gef. II
C	91,08	91,06	91,33
H	8,92	8,96	8,79
	$d_{21} = 1,0290$	$n_D = 1,5777$	

Molekularrefraktion: Ber. für $C_{12}H_{14}$ F^3 49,86 Gef. (Lorenz-Lorentz) 50,97

A. Methylreihe.

Kondensation von Tetrahydroacenaphthen mit Dimethylmalonylchlorid.

Ein Gemisch von 53,0 g Tetrahydroacenaphthen und 57,0 g Dimethylmalonylchlorid ($^1/_3$ Mole) in 150 g Schwefelkohlenstoff wurde unter Eiskühlung so lange portionsweise mit Aluminiumchlorid versetzt, bis die anfangs stürmische Reaktion nachließ. Dabei wurden 100 g Aluminiumchlorid verbraucht. Die Reaktionsmasse war zähflüssig und schwarz geworden. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde mit Eis zersetzt und so lange Wasserdampf durchgeblasen, bis keine Öl-

Digitized by Google

tröpfchen von Tetrahydroacenaphthen mehr übergingen. Der Kolbenrückstand, eine schwarze, feste Masse, wurde in Äther aufgenommen und von einer unlöslichen, schwarzen schwammigen Masse abfiltriert. Der über Chlorcalcium getrocknete Ätherauszug wurde in demselben Kolben mit angeschmolzener Vorlage vom Äther befreit, der nachher zur Destillation des Rückstandes Verwendung fand. Ohne Vorlauf ging bei 215° (11 mm) ein hellgelbes Öl über. Als das Thermometer von 220° ab schnell zu steigen begann, und das Destillat sich dunkler färbte, wurde die Destillation abgebrochen und die Vorlage entleert. Nach wenigen Minuten war das Öl zu einer harten, hellgelben Masse erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der rein weiße Körper bei 105—106°. Die Ausbeute an *2-Dimethyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dion* (Formel XXX) betrug 28 g.

I. 0,2337 g gaben 0,6914 CO_2 und 0,1420 H_2O.
II. 0,2065 g „ 0,6076 CO_2 „ 0,1444 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,27	80,59	80,25
H	7,13	6,80	7,82

Eine Aufspaltung des Indandions in der schon wiederholt angegebenen Weise führte zu einem gelben, halbfesten, nicht krystallisierbarem Produkt.

Reduktion des 2-Dimethyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dions.

20 g des Indandions (Schmelzp. 105—106°) wurden mit 160 g amalgamierten Zinkspänen und 300 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 12 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Durch Zugabe kleiner Mengen Salzsäure wurde für eine dauernd lebhafte Wasserstoffentwicklung gesorgt. Nach Abheben des gebildeten Öls, Nachspülen der benetzten Gefäße mit Äther, Trocknen der Lösung mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Lösungsmittels

Digitized by Google

wurde bei 13 mm Druck über Natrium fraktioniert destilliert.

I.	163—173° . .	0,8 g
II.	173—175° . .	12,6 g
III.	175—178° . .	3,7 g

Im Kolben blieben geringe Mengen einer braunen Masse zurück.

Die Fraktionen bildeten wasserhelle Öle von schwachem, petrolartigem Geruch. Analyse und Molekularrefraktion von Fraktion II wiesen auf das Vorliegen des *2-Dimethyltetrahydroacenaphth-α,β-hydrindens* (Formel XXXV hin.

I. 0,3684 g gaben 1,2241 CO_2 und 0.3291 H_2O.
II. 0,2172 g „ 0,7173 CO_2 „ 0,1931 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}$	Gef. I	Gef. II
C	90,19	90,62	90,06
H	9,81	9,99	9,95

$d_{22} = 0{,}9884$ $n_D = 1{,}5399$

Molekularrefraktion: Ber. für $C_{17}H_{22}$ $\left[\right]^s$ 70,77 Gef. (Lorenz-Lorentz) 71,79

Oxydation des 2-Dimethyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dions.

3 g Indandion (Schmelzp. 105—106°) wurden mit 9 g rauchender Salpetersäure und 4,5 g Wasser 24 Stunden auf 160° im geschlossenen Rohr erhitzt. Der Rohrinhalt, eine feste, gelbe, krystallinische Masse, wurde mit Wasser herausgespült, welches sodann auf dem Wasserbade zum Teil wieder verdampft wurde. Der nach dem Abkühlen entstandene dicke Krystallbrei wurde auf Ton abgepreßt und mehrere Male durch Lösen in Wasser und Versetzen der Lösung mit rauchender Salpetersäure umkrystallisiert. Der weiße Körper krystallisierte in mikroskopischen, winzigen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen, die nach mehrstündigem Trocknen bei 110° im Vakuum bei 245° schmolzen.

Die Analyse weist auf die *Benz-2-dimethylindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure* (Formel XXXII) hin.

Digitized by Google

I. 0,2300 g gaben 0,4604 CO_2 und 0,0704 H_2O.
II. 0,1273 g „ 0,2538 CO_2 „ 0,0368 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_8$	Gef. I	Gef. II
C	54,89	54,59	54,37
H	3,27	3,45	3,23

B. Äthylreihe.

Kondensation von Tetrahydroacenaphthen mit Diäthylmalonylchlorid.

15,8 g Tetrahydroacenaphthen und 19,7 g Diäthylmalonylchlorid (0,1 molekulare Mengen) wurden in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 35 g Aluminiumchlorid unter häufigem Schütteln in mehreren Portionen eingetragen. Unter Salzsäureentwicklung trat lebhafte Reaktion ein. Hierauf wurde auf dem Wasserbade 2 Stunden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Zwei in dieser Weise ausgeführte Ansätze wurden nach dem Zersetzen mit Eis vereinigt, und die nicht in Reaktion getretenen Komponenten mit Wasserdampf abgeblasen. Nach etwa 2 Stunden, nachdem das Destillat klar geworden und der Geruch nach Diäthylmalonylchlorid verschwunden war, wurde der braune Kolbenrückstand in Äther aufgenommen, worin er sich nicht leicht löste. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade wurde mit freier Flamme bei Atmosphärendruck weiter erhitzt, um den von der dicken Flüssigkeit zurückgehaltenen Äther zu entfernen. Der Rückstand wurde im Anschützkolben einer Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst gingen bei 15 mm Druck die dünnflüssigen, fettsauren Bestandteile über, worauf das Thermometer rasch auf 220° stieg, bei welcher Temperatur ziemlich konstant ein dickes, gelbes Öl überdestillierte. Als sich bei 240° die Farbe des Destillats rötlich färbte, wurde die Destillation beendet. Der Kolbenrückstand besaß grüne Fluorescenz. Das aus der Vorlage entleerte ölige Destillat begann nach einigen

Digitized by Google

Stunden am Boden kleine, warzige Krystallaggregate zu bilden. Beim Stehen über Nacht erstarrte die ganze Menge zu einer festen, hellgelben Masse (34 g). Durch Verreiben mit Methylalkohol und Absaugen wurde sie von öligen Beimengungen befreit. Der krystallinische Rückstand (24 g) wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich große, farblose Prismen ab, die getrocknet bei 88—89° schmolzen (14 g). Aus der Mutterlauge wurden noch 2 g weniger reiner Substanz erhalten.[1]) In dieser Verbindung liegt das *2-Diäthyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dion* (Formel XXXI) vor.

I. 0,1897 g gaben 0,5611 CO_2 und 0,1264 H_2O.
II. 0,1196 g „ 0,3535 CO_2 „ 0,0849 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,80	80,67	80,61
H	7,86	7,45	7,94

Aus dem zum Verreiben der öligen Masse verwendeten Methylalkohol schied sich in geringer Menge ein Körper ab, der in zentimeterlangen, feinen Nadeln krystallisierte, in Alkohol sehr schwer löslich war, und in konzentrierter Schwefelsäure eine prächtige hellgrüne Fluorescenz hervorrief. Der bei 154—155° schmelzende Körper erwies sich als identisch mit dem schon von Freund und Fleischer dargestellten Periacenaphthdiäthylindandion.[2])

Der Versuch, das Indandion (Schmelzp. 88—89°) durch Kochen mit Alkali in eine Indandionspaltsäure zu verwandeln, ließ nur eine gelbliche, halbfeste Masse erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

[1]) Beim weiteren Einengen der vereinigten Mutterlaugen blieben rotbraune ölige Produkte (16 g) zurück, die auch bei längerem Stehen nicht erstarrten.

[2]) Diese Annalen **402**, 71 (1913). Die Bildung dieser Substanz kann durch die Annahme erklärt werden, daß ein geringer Teil des hydrierten Indandions bei der Kondensation (unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids) Wasserstoff abgespalten hat. Möglicherweise hat vielleicht auch das angewendete Tetrahydroacenaphthen noch Spuren von Acenaphthen enthalten.

Digitized by Google

Reduktion des 2-Diäthyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dions.

5 g Indandion (Schmelzp. 88—89°) wurden in der mehrfach beschriebenen Weise mit 40 g amalgamiertem Zink und Salzsäure (spez. Gew. 1,19) reduziert, wobei so viel Salzsäure angewendet wurde, als zum Erhalten einer lebhaften Wasserstoffentwicklung bis zum Verschwinden des Zinks notwendig war. Nach dem Abkühlen wurde ausgeäthert, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers zunächst der gesamte Rückstand zur Vorreinigung im guten Vakuum übergetrieben. Zur weiteren Reinigung wurde das erhaltene Destillat einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Natrium bei 16 mm Druck unterworfen. Nach geringem Vorlauf wurden zwei das *2-Diäthyltetrahydroacenaphth-α,β-hydrinden* (Formel XXXVI) enthaltende Fraktionen aufgefangen.

I. 190—195° (16 mm) . . 2,2 g
II. 195—198° (16 mm) . . 0,6 g

Die erste Fraktion wurde analysiert.

I. 0,1248 g gaben 0,4074 CO_2 und 0,1152 H_2O.
II. 0,1723 g „ 0,5667 „ „ 0,1569 „

	Ber. für $C_{19}H_{26}$	Gef. I	Gef. II
C	89,69	89,03	89,70
H	10,31	10,33	10,19

Oxydation von 2-Diäthyltetrahydroacenaphth-α,β-indan-1,3-dion.

2 g Indandion (Schmelzp. 88 –89°) wurden mit 6 g rauchender Salpetersäure und 3 g Wasser 7 Stunden lang auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine hellgelbe Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich Krystalle abzuscheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei auf Ton gepreßt (1,2 g) und zweimal durch Lösen in kochendem Wasser und Versetzen mit rauchender Salpetersäure umkrystallisiert. Beim Anreiben erschienen mikroskopische Prismen, an beiden

Digitized by Google

Enden regelmäßig zugespitzt, die nach Sintern von 180° ab bei 188—190° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Analyse entspricht den für die *Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-5-6,7-tricarbonsäure* (Formel XXXIII) berechneten Werten.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum getrocknet.

0,1016 g gaben 0,2127 CO_2 und 0,0413 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_8$	Gef.
C	57,48	57,10
H	4,22	4,55

Aus den Filtraten gelang es nach starkem Einengen und Versetzen mit rauchender Salpetersäure einen weißen, stickstofffreien, bei 230° schmelzenden Körper zu fassen, der alle Eigenschaften der *Benzolpentacarbonsäure* (Formel XXXIV) besaß, deren Identität durch direkten Vergleich mit einem auf anderem Wege[1]) gewonnenen Präparat festgelegt werden konnte.

Zahlreiche Versuche, durch energischere Oxydation ausschließlich die Benzolpentacarbonsäure zu bekommen, führten nicht zum Ziele. In allen Fällen wurde ein Gemisch von 2-Diäthylbenzindan-1,3-dion-5,6,7-tricarbonsäure und Benzolpentacarbonsäure erhalten.

III. Indandion-Derivate des Tetrahydrodiphenyls.

Darstellung des Tetrahydrodiphenyls.

Die von Bamberger und Lodter[2]) angegebene Vorschrift zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs wurde, um ein reines Material in besserer Ausbeute zu erhalten, etwas modifiziert.

Eine Lösung von 77 g Diphenyl ($^1/_2$ Mol.) in 850 g siedendem Amylalkohol wird auf 92 g in feine Scheiben geschnittenes Natrium gegossen, das sich in einem ge-

[1]) Das Vergleichspräparat von Benzolpentacarbonsäure war nach der von Freund und Fleischer in Gemeinschaft mit E. Gofferjé ausgearbeiteten Methode hergestellt. Vgl. diese Annalen 414, 8 (1918).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3076 (1887).

Digitized by Google

räumigen, mit energisch wirkendem Rückflußkühler versehenen Kolben befindet. Wenn die heftige Reaktion nachläßt, erhitzt man noch 3 Stunden zum Sieden bis zum völligen Lösen des Natriums. Das Reaktionsgemisch gießt man, bevor es fest wird, in Wasser, zersetzt durch gutes Umrühren das gebildete Alkoholat und hebt die oben schwimmende Amylalkoholschicht ab. Nach kurzem Trocknen mit entwässerter Pottasche destilliert man aus einem kurzhalsigem $1^1/_2$ Literkolben mit Fraktionieraufsatz den Amylalkohol ab. Sobald das Thermometer über 150° steigt, bricht man die Destillation ab. Die Rückstände von zwei solchen Ansätzen wurden vereinigt und so lange Wasserdampf durchgeblasen, bis nur noch geringe Mengen Öl übergingen, was nach 6 stündiger energischer Destillation erreicht war. Die vereinigten Destillate (etwa 3 l) wurden ausgeäthert und die ätherische Lösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde über Natrium im Vakuum destilliert. Bei 14 mm Druck wurden folgende Fraktionen, wasserklare, leicht bewegliche Öle, aufgefangen:

I.	120—122°	33,2 g
II.	122—124°	27,9 g
III.	124—125°	33,4 g
IV.	125—126°	32,5 g

Im Destillationskolben verblieb nur ein sehr geringer Rückstand. Die Fraktionen III und IV wurden vereinigt und analysiert.

I. 0,1518 g gaben 0,5074 CO_2 und 0,1198 H_2O.
II. 0,2454 g „ 0,8185 CO_2 „ 0,1923 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}$	Gef. I	Gef. II
C	91,09	91,16	90,98
H	8,91	8,83	8,77

$d_{23°} = 0{,}9806$ $n_D = 1{,}5598$.

Molekularrefraktion:

Ber. für $C_{12}H_{14}$ F^4	Gef. (Lorenz-Lorentz).
51,57	52,12

Digitized by Google

Kondensation von Tetrahydrodiphenyl mit Diäthylmalonylchlorid.

52,7 g Tetrahydrodiphenyl und 66,0 g Diäthylmalonylchlorid ($^1/_3$ Mole) wurden mit 150 g Schwefelkohlenstoff gemischt und in der Kälte mit 93 g Aluminiumchlorid in vier Portionen versetzt. Nach Aufhören der Reaktion wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Eis zersetzt.[1]) Nach 3stündigem Durchblasen von Wasserdampf gingen keine Öltröpfchen von Tetrahydrodiphenyl mehr über, und der typische Geruch des Säurechlorids war verschwunden. Nach dem Erkalten wurde der Destillationsrückstand in Äther aufgenommen und die grünlich fluorescierende Ätherlösung über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Das sodann vom Äther befreite Produkt wurde im Anschützkolben unter vermindertem Druck destilliert.[2]) Es wurde die von 220—250° (15 mm) übergehende Menge aufgefangen, ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben krystallinisch erstarrte (42 g). Nach zweimaligem Verreiben mit Methylalkohol war das Produkt immer noch stark ölhaltig. Erst durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde eine reine, weiße Substanz vom Schmelzp. 88° erhalten. Unter dem Mikroskop wurden prismatische, beiderseits zugespitzte Platten beobachtet, die dadurch besonders charakterisiert erschienen, daß zwei gegenüberliegende, abstumpfende Flächen in eigentümlicher Weise gewölbt waren. Die Ausbeuten an reinem *Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dion* (Formel XXXVIII) betrug nur 15 g.

Nach dem Verdampfen der vereinigten methyl- und äthylalkoholischen Mutterlaugen verblieb ein Öl (27 g),

---

[1]) Trotz guter äußerer Kühlung mit Eiswasser war die Reaktionswärme so groß, daß bei zwei Versuchen Selbstentzündung des Schwefelkohlenstoffs eintrat.

[2]) Es wurden wie bei früheren Versuchen vorher die letzten Anteile von Äther mit freier Flamme verjagt.

Digitized by Google

das, nochmals destilliert, zu einem Krystallbrei erstarrte. Die festen Anteile davon (3 g), große Platten, erwiesen sich identisch mit dem oben beschriebenen Körper.

I. 0,2586 g gaben 0,7694 CO_2 und 0,1923 H_2O.
II. 0,2870 g „ 0,8495 CO_2 „ 0,2059 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,80	81,14	80,71
H	7,86	8,32	8,03

Oxydation des Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dions.

I. 2 g Indandion (Schmelzp. 88°) wurden mit 6 g rauchender Salpetersäure und 3 g Wasser erst 14 Stunden auf 120° und dann noch 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde ein weißer, krystallinischer Körper durch Abnutschen von der umgebenden salpetersauren Flüssigkeit (A) getrennt. Trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) schmolz die Substanz unscharf. Sie begann bei 134° zu schmelzen, war aber erst bei 160° durchgeschmolzen. Das mikroskopische Bild war nicht einheitlich, es boten sich neben plattenförmigen Krystallen noch Gebilde von anscheinend amorphem Charakter dar.

Der saure Anteil (A) schied beim Einengen und Erkaltenlassen einen gelben Körper aus, der auf Ton gepreßt wurde und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) sich bei 235° zersetzte. Durch Analyse, Zersetzungspunkt und sonstige Eigenschaften wurde der Körper als *Trimellithsäure*[1]) (Formel XXXXI) erkannt.

0,2197 g gaben 0,4144 CO_2 und 0,0648 H_2O.

[1]) Schon in der vorstehenden siebenten Abhandlung wurde für die Trimellithsäure ein Zersetzungspunkt 229—230° beobachtet, der höher liegt, als in der Literatur bisher angegeben. Bei dem hier vorliegenden Material gelang es, den Zersetzungspunkt noch um einige Grade in die Höhe zu treiben.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_6O_6$	Gef.
C	51,42	51,44
H	2,88	3,35

II. Bei einem zweiten Oxydationsversuch wurden etwas kräftigere Oxydationsbedingungen eingehalten.

3 g Substanz wurden mit 9 g rauchender Salpetersäure und 4,5 g Wasser 7 Stunden auf 120° und 15 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine rötliche mit etwas zähem Öl durchsetzte Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Der beim Erkalten sich ausscheidende, etwas schmierige Krystallbrei wurde durch dreimaliges Verreiben mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gereinigt. (Die hierzu verwendeten Mengen Salpetersäure wurden vereinigt (B).) Nach dem Abpressen auf Ton löste sich der feste Körper (1,3 g) ohne Rückstand in heißem Wasser. Auf Zusatz von rauchender Salpetersäure zu dieser Lösung schied sich noch in der Wärme ein gelblicher Körper in zu Büscheln vereinigten Nädelchen ab, die bei 233° einen scharfen Schmelzpunkt besaßen.

I. 0,1253 g gaben 0,2341 CO_2 und 0,0355 H_2O.
II. 0,1437 g „ 0,2697 CO_2 „ 0,0397 H_2O.

	Ber. für $C_9H_6O_6$	Gef. I	Gef. II
C	51,42	50,96	51,18
H	2,88	3,17	3,09

Die Substanz wurde auch in diesem Fall als *Trimellithsäure* erkannt.

Die Salpetersäure (B) schied beim Einengen eine kleine Menge einer weißen Substanz aus, die in rohem Zustande von 115—130° schmolz. Sie wurde zum Umkrystallisieren in viel heißem Wasser gelöst. Es fiel zunächst nach anfänglicher Trübung ein in langgestreckten Prismen krystallisierender Körper vom Schmelzp. 136 bis 137° aus. Die Substanz war stickstofffrei und besaß sauren Charakter. Durch direkten Vergleich (Schmelzpunkt nebst Mischprobe) mit der von Fleischer und

Digitized by Google

Melber[1]) aus Benz-2-diäthyl-5-methylindan-1,3-dion (Formel XLII) durch Oxydation erhaltenen *Benz-2-diäthyl-indan-1,3-dion-5-carbonsäure* (Formel XL) wurde die Identität dieser beiden Substanzen festgestellt.

Das eingeengte Filtrat derselben schied auf Zusatz von rauchender Salpetersäure noch eine zweite weiße Substanz aus. Sie schmolz bei 184—186° und war sublimierbar. Wegen der geringen erhaltenen Menge konnte diese Substanz nicht weiter untersucht werden.

Aufspaltung des Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylindan-1,3-dions.

Das Indandion (Schmelzp. 88°) verwandelte sich bei längerem Kochen mit Kalilauge (1:1) in einen braunen Klumpen, der schnell wieder flüssig wurde. (Bei längerem Kochen trat Geruch nach Kohlenwasserstoff auf.) Es wurde ausgegossen und der obere, braune (das Kalisalz der Spaltsäure enthaltene) Teil der erstarrten Schmelze mechanisch vom Alkali abgetrennt, in Wasser gelöst und filtriert. Durch Zusatz von Salzsäure entstand eine milchige Trübung, die sich nach einiger Zeit zu einem flockigen Niederschlag verdichtete. Nach dem Filtrieren, Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Ligroin, worin das Material zum Teil schwer löslich war, schmolz es bei 162° zusammen, begann jedoch bereits bei 98° zu sintern. Unter dem Mikroskop waren flache Oktaeder, vermischt mit feinen Nadeln, zu beobachten.

Durch wiederholtes mäßiges Anwärmen mit Ligroin wurde ein schwer löslicher Körper vom Schmelzp. 198° von einem leicht löslichen vom Schmelzp. 98—100° abgetrennt.

Die höher schmelzende *α-Benzol-1(2)-diäthylacetyl-5-tetrahydrophenyl-2(1)-carbonsäure* (Formel XLIII bzw. XLIV) wurde zur Analyse aus Chloroform nochmals

[1]) Vgl. die vorstehende siebente Abhandlung und Melber, Diss. Frankfurt 1917, S. 19.

Digitized by Google

umkrystallisiert und wurde in Form eines weißen Krystallpulvers mit grünlichem Stich erhalten.

I. 0,1469 g gaben 0,4117 CO_2 und 0,1030 H_2O.
II. 0,1671 g „ 0,4677 CO_2 „ 0,1157 H_2O.
III. 0,2211 g „ 0,6180 CO_2 „ 0,1500 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{24}O_3$	Gef. I	II	III
C	75,95	76,43	76,32	76,23
H	8,06	7,85	7,75	7,59

Aus der Analyse der *β-Spaltsäure* vom Schmelzp. 98 bis 100°, die eine rein weiße Farbe besitzt, geht die Isomerie der beiden Verbindungen hervor.

I. 0,1584 g gaben 0,4407 CO_2 und 0,1123 H_2O.
II. 0,1822 g „ 0,5060 CO_2 „ 0,1321 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{24}O_3$	Gef. I	II
C	75,95	75,88	75,74
H	8,06	7,93	8,11

Reduktion des Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenyl-indan-1,3-dions.

10 g Indandion (Schmelzp. 88°) wurden mit 80 g amalgamiertem, geraspeltem Zink und 250 ccm Salzsäure spez. Gew. 1,19) 12 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, wobei durch zeitweises Hinzufügen kleiner Mengen Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwicklung unterhalten wurde. Nach dem Ausäthern, Trocknen der Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das entstandene *Benz-2-diäthyl-5-tetrahydrophenylhydrinden* Formel XLV) im Vakuum über Natrium fraktioniert.

I. 208—209° (17 mm) . . 1,9 g
II. 220° (27 mm) . . 4,2 g

Im Kolben verblieb ein geringer Rückstand. Fraktion II wurde analysiert und zur Bestimmung von Dichte und Brechungsindex verwendet.

I. 0,2428 g gaben 0,7988 CO_2 und 0,2381 H_2O.
II. 0,2921 g „ 0,9567 CO_2 „ 0,2756 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{19}H_{26}$	Gef. I	Gef. II
C	89,69	89,73	89,33
H	10,31	10,97	10,56

$d_{20^0} = 0{,}9475$ $n_D = 1{,}5274$.

Molekularrefraktion:

Ber. für $C_{19}H_{26}$	Gef. (Lorentz-Lorentz).
81,69	82,54

[Zehnte Abhandlung.]

Über pericyclische Derivate des Acenaphthens;

von *Karl Fleischer* und *Fritz Siefert*.

Substanzen, die in Peristellung des Acenaphthens einen Kohlenstoffring tragen, sind bisher nur in sehr spärlicher Zahl bekannt und fast ausschließlich mit Hilfe der Indandionsynthese gewonnen worden.[1]) Kohlenwasserstoffe von diesem Typus sind bisher noch nicht bekannt gewesen. Der in den vorangehenden Abhandlungen vielfach beschriebene Übergang der Indandione in die zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe schien indessen einen Weg zu bieten, um Kohlenwasserstoffe, die in Peristellung des Acenaphthens eine Kohlenstoffbrücke tragen, kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde die *Reduktion* des am leichtesten zugänglichen pericyclischen Acenaphthenderivats, des *Periacenaphthdiäthylindandions*[2]) studiert.

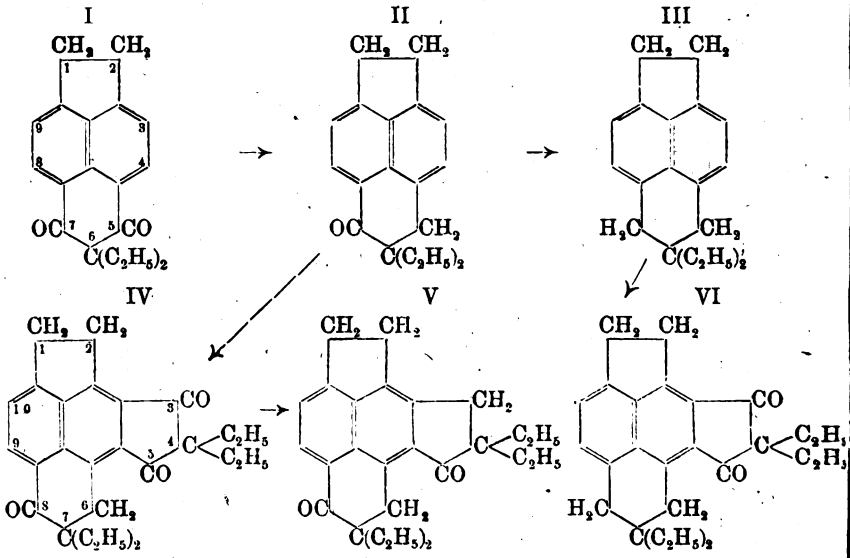
Im Gegensatz zu den zahlreichen bisher in dieser Weise untersuchten Indandionen ließ sich aber dieser

[1]) Diese Annalen **399**, 190 und 196 (1913); **402**, 58 (1913). Über die Einwirkung von Oxalylbromid und Oxalylchlorid auf Acenaphthen vgl. Fleischer und Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 929 (1920).

[2]) Diese Annalen **373**, 322 (1910); **402**, 70 (1913).

Digitized by Google

Acenaphthenabkömmling nicht nach der Methode von Clemmensen[1]) reduzieren. Die Reduktion der beiden Ketogruppen gelang jedoch beim Erhitzen der Substanz mit Jodwasserstoff und Phosphor unter Druck, wobei das *Periacenaphth-6-diäthylindan* (III), ein bei 93—95° schmelzender Kohlenwasserstoff, erhalten wurde.



Dieser Weg zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs ist aber insofern kein ganz verläßlicher, als die Hydrierung mitunter auf den aromatischen Kern übergreift und man dann ein öliges Reduktionsprodukt erhält.

Wird die Reduktion des Periacenaphthdiäthylindandions durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (ohne Druck) ausgeführt, dann verläuft sie stufenweise. Trotz der symmetrischen Anordnung der Atome im Molekül und der scheinbaren Gleichwertigkeit der beiden Ketogruppen ist die eine von ihnen der Reduktion sehr viel schwerer zugänglich als die andere.[2]) Man erhält infolgedessen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

[2]) Vgl. die in der achten Abhandlung beschriebene Reduktion des Thianthrendiäthylindandions mit Jodwasserstoffsäure.

Digitized by Google

zunächst das Monoketon II als prächtig krystallisierende, gelbe Substanz vom Schmelzp. 96—98°, die als *Peri-acenaphth-7-keto-6-diäthylindan* zu benennen wäre. Erst durch weiteres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure gelang es, auch die zweite Ketogruppe zu reduzieren, wobei das schon oben erwähnte Periacenaphth-6-diäthylindan (III) erhalten wurde.

Trotz des Gehalts einer Ketogruppe zeigt das Monoketon II insofern Kohlenwasserstoffcharakter, als es sich mit Diäthylmalonylchlorid weiter kondensieren läßt, wobei ein Indandion vom Schmelzp. 146—147° und der Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_3$ erhalten wurde. Für dasselbe nehmen wir die Formel IV an. Der Diäthylmalonylrest ist in dem der Ketogruppe abgewendeten Teile des Moleküls, wo der Kohlenwasserstoffcharakter der Substanz in höherem Maße gewahrt erscheint, eingetreten. Wir wollen dieses Kondensationsprodukt als *Acenaphthperi-[7-diäthyl-8-ketoindan]-β,β-[4-diäthyl-indan 3,5-dion]* (IV) bezeichnen.

Bei der Reduktion dieser Substanz wird wieder nur eine Ketogruppe angegriffen und es entsteht eine bei 112° (nicht ganz glatt) schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{26}H_{30}O_2$. Da das Ausgangsmaterial (IV) drei Ketogruppen besitzt, sind für das Reduktionsprodukt drei Formeln ins Auge zu fassen, je nachdem die Ketogruppe in Stellung 3, 5 oder 8 reduziert worden ist. Die letztere Möglichkeit schien schon deshalb unwahrscheinlich, weil, wie oben gezeigt, diese Ketogruppe der Reduktion Widerstand bietet. Der exakte, diese Möglichkeit ausschließende Beweis ist aber darin zu erblicken, daß durch Kondensation von Peri-acenaphth-6-diäthylindan (III) mit Diäthylmalonylchlorid eine andere, bei 93—94° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{26}H_{30}O_2$ gebildet wurde, die als *Acenaphthperi-[7-diäthylindan]-β,β-[4-diäthylindan-3,5-dion]* (VI) benannt werden soll.

Beim Übergang des Indandions IV in das bei 112° schmelzende Reduktionsprodukt kann also nur die Keto-

Digitized by Google

gruppe in 3- oder 5-Stellung reduziert worden sein. Die Ketogruppe in Stellung 3 erscheint weniger geschützt und dürfte der Reduktion leichter zugänglich sein. Wir wollen daher dem Reduktionsprodukt vom Schmelzp. 112° die Formel V zuerteilen. Es ist der bei 93—94° schmelzenden Substanz isomer und soll als *Acenaphthperi-*[*7-diäthyl-8-ketoindan*]-*β,β*-[*4-diäthyl-5-ketoindan*] bezeichnet werden.

Versuchsteil.

Reduktion von Periacenaphthdiäthylindandion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck.[1])

2 g Indandion[2]) (Schmelzp. 153—155°) wurden mit 5 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 2 g rotem Phosphor 10 Stunden im Einschlußrohr erhitzt, wobei die Temperatur meistens auf 160—170° gehalten und schließlich bis auf 200° gesteigert wurde. Nach der Digestion des Rohrinhalts mit Wasser wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und die zurückbleibende schmierige Masse in heißem Alkohol aufgenommen, die Lösung vom Phosphor abfiltriert. Die sich sofort abscheidenden weißen Krystalle schmolzen, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, bei 93—95° zu einer klaren Flüssigkeit. Beim langsamen Krystallisieren kann die Substanz in zentimeterlangen Spießen erhalten werden. Aus Methylalkohol, in dem die Substanz etwas schwerer löslich ist,

[1]) Die Reduktion des Indandions mit amalgamiertem Zink und Salzsäure ergab gelbe, schmierige Produkte, die einer weiteren Verarbeitung nicht fähig waren. Ebensowenig führten Abänderungen dieser Methode zum Ziel.

[2]) Diese Annalen **402**, 70 (1913) hat sich ein Druckfehler eingeschlichen. Es soll in der Vorschrift zur Darstellung des Indandions an Stelle von 30,4 g richtig 39,4 g Diäthylmalonylchlorid heißen. Neuerdings wurde mit Vorteil ein kleiner Überschuß des Chlorids zur Reaktion verwendet. Zur Trennung der entstehenden beiden Acenaphthdiäthylindandione hat sich auch Ligroin als geeignet erwiesen.

Digitized by Google

wurde das *Periacenaphth-6-diäthylindan* (III) in treppenförmig angeordneten, sechsseitigen Tafeln erhalten, die den gleichen Schmelzpunkt besaßen.[1])

0,1244 g gaben 0,4164 CO_2 und 0,0948 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}$	Gef.
C	91,14	91,28
H	8,88	8,53

Reduktion von Periacenaphthdiäthylindandion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ohne Druck.

Ein Gemisch von 30 g Indandion (Schmelzp. 153 bis 155°) und 30 g rotem Phosphor wurde mit 75 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,0) in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 8 Stunden im gelinden Sieden erhalten, wobei allmählich noch 25 ccm Jodwasserstoffsäure[2]) derselben Stärke portionsweise zugesetzt wurden[3]). Nach dem Erkalten wurde die Jodwasserstoffsäure von dem festen Kuchen abgegossen, dieser mit Wasser gewaschen und dann in siedendem Alkohol aufgenommen. Die vom Phosphor abfiltrierte alkoholische Lösung schied beim Erkalten gelbe, rhombische Tafeln aus, die bei langsamer Krystallisation bis zu $^3/_4$ cm Größe erreichten und bei 92—93° schmolzen (16,5 g). Zur Analyse nochmals aus Ligroin[4]) umkrystallisiert, schmolz das *Periacenaphth-7-keto-6-diäthyl-*

[1]) Der oben beschriebene Reduktionsversuch ist mehrere Male wiederholt worden. Mitunter wurde ein öliges, nicht erstarrendes Reaktionsprodukt erhalten, das offenbar durch zu weitgehende Reduktion entstanden war.

[2]) Neuere Versuche haben gezeigt, daß man die Mengen an Phosphor und Jodwasserstoff wesentlich einschränken kann. Es kamen auf 20 g Indandion nur 8 g roter Phosphor und 35 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,00) zur Anwendung. Die Ausbeute war etwas geringer und betrug 9,2 g.

[3]) Der durch den Kühler entweichende Jodwasserstoff wurde in vorgelegtem Wasser aufgefangen.

[4]) Aus Ligroin scheidet sich die Substanz in anderer Krystallform ab. Es wurden längliche, beiderseits zugespitzte Tafeln beobachtet.

Digitized by Google

indan (II) unter kurzem vorherigen Erweichen bei 96—98° ohne Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit.

I. 0,1542 g gaben 0,4904 CO_2 und 0,1056 H_2O.
II. 0,1300 g „ 0,4124 CO_2 „ 0,0860 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O$	Gef. I	Gef. II
C	86,30	86,74	86,52
H	7,65	7,66	7,40

Die Substanz läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren. Die Hauptmenge ging zwischen 245—250° (15 mm) über und erstarrte beim Abkühlen sofort zu einer hellgelben Krystallmasse.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Monoketon mit hellroter Farbe und grüner Fluorescenz.

Weitere Reduktion des Monoketons $C_{19}H_{20}O$ zum Periacenaphthdiäthylindan.

1 g Monoketon (Schmelzp. 96—98°), gemischt mit 1 g rotem Phosphor, wurde mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,0) 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten und Abgießen der Jodwasserstoffsäure wurde der feste Kuchen mit Wasser gewaschen und sodann mit siedendem Alkohol extrahiert. Die sich abscheidenden weißen Krystalle (0,75 g), die Neigung zur öligen Abscheidung besaßen, wurden durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form langer, weißer Spieße erhalten, die unter vorherigem Erweichen bei 88—89° schmolzen und die, trotz des um wenige Grade gedrückten Schmelzpunkts, mit dem oben beschriebenen *Periacenaphthdiäthylindan* (III) identisch waren.

0,1500 g gaben 0,5028 CO_2 und 0,1164 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}$	Gef.
C	91,14	91,41
H	8,88	8,68

Mit konz. Schwefelsäure gab das Material keine Färbung.

Das Monoketon (Schmelzp. 96—98°) setzte seiner weiteren Reduktion großen Widerstand entgegen. Bei

Digitized by Google

der Verarbeitung größerer Mengen war auch nach 7—8-stündigem Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure nur eine unvollkommene Reduktion des Materials festzustellen. Es mußte mehrfach isoliert und mit immer neuen Mengen von rotem Phosphor und starker Jodwasserstoffsäure (Gemisch von Säure des spez. Gew. 1,7 und 2,00) weiter gekocht werden, bis ein einheitliches Reduktionsprodukt erreicht werden konnte.

Kondensation des Monoketons $C_{19}H_{20}O$ mit Diäthylmalonylchlorid.

In eine Lösung von 13,2 g ($^1/_{20}$ Mol) des Monoketons (Schmelzp. 96—98°) und 25,0 g Diäthylmalonylchlorid[1]) in 70 ccm Schwefelkohlenstoff wurden innerhalb einer Viertelstunde 45 g pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion wurde noch 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser zersetzt und der Schwefelkohlenstoff nebst überschüssigem Diäthylmalonylchlorid mittels Dampfstroms abgetrieben. Beim Digerieren des Destillationsrückstands, einer dunklen, halbfesten Masse, mit Äther blieb ein Teil, eine hellgraue, krystallinische Substanz, ungelöst zurück und wurde auf Ton gestrichen. Beim freiwilligen Eindunsten der ätherischen Lösung wurde noch etwas von diesem Material gewonnen. Die zunächst aus Ligroin, dann noch zweimal aus Alkohol umkrystallisierte Substanz (6 g) wurde in Form hellbrauner, glitzernder Schuppen erhalten, die sich unter dem Mikroskop als wohlausgebildete, rhombische Täfelchen darboten. Das *Acenaphthperi-[7-diäthyl-8-ketoindan]-β,β-[4-diäthyl-indan-3,5-dion]* (IV) schmolz nach kurzem vorherigen Er-

[1]) Um zu versuchen, ob gegebenenfalls der Eintritt von *zwei* Diäthylmalonylresten auf einmal ins Molekül möglich ist, wurde ein Überschuß ($2^1/_2$ Moleküle) an Diäthylmalonylchlorid angewendet. Der Versuch hat aber gezeigt, daß sich auch unter diesen Bedingungen nur *ein* Diäthylmalonylrest angliedert.

Digitized by Google

weichen bei 146—147° ohne Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit.

I. 0,1354 g gaben 0,3962 CO_2 und 0,0892 H_2O.
II. 0,1344 g „ 0,3950 CO_2 „ 0,0862 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{28}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	80,39	79,80	80,15
H	7,26	7,37	7,17

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz.

Reduktion des Triketons $C_{26}H_{28}O_3$.

1 g Substanz (Schmelzp. 146—147°), gemischt mit 1 g rotem Phorphor, wurde mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2,0) 8 Stunden im Sieden erhalten.[1]) Die Aufarbeitung war die gleiche, wie bei den analogen, oben beschriebenen Versuchen. Aus Alkohol schieden sich gelblichweiße, längliche, beiderseits zugespitzte Tafeln ab, die bei 112° schmolzen, aber erst bei 117° eine klare Flüssigkeit bildeten.

0,1078 g gaben 0,3286 CO_2 und 0,0758 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{30}O_2$	Gef.
C	83,39	83,12
H	8,07	7,86

Die Analyse läßt erkennen, daß die Reduktion einer Ketogruppe eingetreten ist (V).

Die Substanz löste sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe und bräunlicher Fluorescenz.

---

[1]) Durch achtstündiges Erhitzen von 6 g Triketon mit 6 g rotem Phosphor und 15 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) im Einschlußrohr auf 185° wurde ein öliges, stark viscoses Produkt erhalten, das auch nach der Vakuumdestillation nicht erstarrte und offenbar das Produkt einer weitergehenden, auf den aromatischen Kern sich erstreckenden Hydrierung war.

Desgleichen zeigte sich die Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (auch beim Lösen der Substanz in Xylol) in diesem Falle nicht geeignet. Es wurden hellgelbe, zähe, nicht erstarrende Produkte erhalten.

Digitized by Google

Kondensation von Periacenaphthdiäthylindan mit Diäthylmalonylchlorid.

In eine Lösung von 3,5 g Periacenaphthdiäthylindan und 4,0 g Diäthylmalonylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 5 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung und Rotfärbung erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem festen Kuchen. Der nach dem Zersetzen mit Wasser und Durchblasen von Wasserdampf verbleibende Rückstand bildete ein zähes, grünes Harz. Es wurde bis 260° bei 12 mm übergetrieben. Das hellgelbe, harzige Destillat wurde beim Digerieren mit kaltem Methylalkohol krystallinisch (3,0 g). Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden hellgelbe, längliche, beiderseits zugespitzte Täfelchen vom Schmelzp. 93—94° erhalten (Formel VI).

0,1381 g gaben 0,4202 CO_2 und 0,1058 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{30}O_2$	Gef.
C	83,39	82,98
H	8,07	8,57

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe.

Digitized by Google

Über Benzilsäure;

von *J. Herzig* und *Marianne Schleiffer.*

[Mitteilung aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Wien.]

(Eingelaufen 6. Oktober 1920.)

Im Anschluß an die diesbezüglichen Versuche bei den Isogalloflavinderivaten, dem 5,6-Dimethoxy- und dem 3,4,5-Trimethoxyphthalid [1]), haben wir — als weiteren ähnlichen Fall — auch die Benzilsäure in bezug auf das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat mit und ohne Zinkstaub untersucht.

Die Acetylbenzilsäure wurde von Klinger und Standke[2]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid allein aus der Benzilsäure erhalten. Sie soll, nach ihren Angaben, bei 98° schmelzen und sich beim Erhitzen auf 100—110° unter Bildung von Benzilsäure zersetzen.

Die Darstellung betreffend können wir ihre Angaben bestätigen. Wir können noch hinzufügen, daß die Acetylbenzilsäure auch bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht. Allerdings ist die Anwesenheit des Acetats nicht besonders vorteilhaft, da sich die Lösung ziemlich stark verfärbt; unter Umständen so stark, daß die Bildung sekundärer Verbindungen die Krystallisationsfähigkeit der Acetylbenzilsäure sehr vermindert.

Bei Anwendung von Anhydrid allein erhält man die Acetylbenzilsäure am besten dann, wenn man nach dem Erkalten nur gerade so viel Wasser hinzufügt, daß sich eine klare Lösung in Essigsäure bildet und dann bis zum Eintreten einer ständigen Trübung mit Wasser verdünnt. Die Verbindung fällt ziemlich rein aus und besitzt fast immer schon in diesem Zustande den richtigen Schmelzpunkt (94—96°).

Dieser Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisieren

[1]) Diese Annalen **421**, 283 (1920).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1212 (1889).

Digitized by Google

aus Methylalkohol oder Benzol ziemlich konstant und die geschmolzene Masse war bis 140° vollkommen unverändert flüssig. Zur Erklärung der Beobachtung von Klinger und Standke kann man nur vermuten, daß eine feuchte Substanz zur Anwendung kam oder daß die Substanz sich schon früher durch Gebrauch feuchter Lösungsmittel zersetzt hatte. Auch wir haben beim Umkrystallisieren aus etwas feuchtem Benzol einen langsamen aber stetigen Übergang in Benzilsäure konstatieren können. In diesen Fällen war ein deutliches Schmelzen bei 90—100° zu beobachten, aber die Schmelze blieb mehr oder weniger trüb und wurde erst beim Schmelzpunkt der Benzilsäure selbst (148—150°) vollkommen klar.

Behandelt man die Benzilsäure mit Anhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, dann scheidet sich nach dem Eintragen in Wasser ein Produkt aus, welches langsam erstarrt, aber nach einiger Zeit vollkommen krystallinisch wird, so daß es abgesaugt und gewaschen werden kann. Beim Umkrystallisieren der trockenen Masse aus Benzol schied sich als erste Fraktion eine Verbindung aus, welche den konstanten Schmelzpunkt bei 144—146° zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit Benzilsäure (Schmelzp. 148 bis 150°) zeigte eine starke Depression (120—125°).

Die Ausbeute an dieser Substanz war gering, weil die benzolische Lauge nicht ganz krystallisieren wollte. Hingegen ließ sich aus dieser Lauge durch Verseifung einwandfrei Benzilsäure gewinnen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes stellt also wahrscheinlich Acetylbenzilsäure dar.

Die oben beschriebene, bei 144—146° schmelzende Substanz enthält, weil nicht verseifbar, keine Acetylgruppe. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung lieferte folgende Daten:

4,314 mg gaben 12,55 CO_2 und 2,27 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$	Gef.
C	79,64	79,34
H	6,19	5,89

Digitized by Google

Die Zusammensetzung stimmt also auf die Formel einer Diphenylpropionsäure. Der Körper besitzt tatsächlich stark saure Eigenschaften, verdrängt Kohlensäure aus Carbonaten und läßt sich mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure oder mit Diazomethan esterifizieren. Der Methylester wurde aus Petroläther umkrystallisiert, zeigte den konstanten Schmelzpunkt bei 56—59° und lieferte, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Werte.

4,478 mg gaben 13,075 CO_2 und 2,51 H_2O.
2,768 mg „ 8,09 CO_2 „ 1,58 H_2O.
3,330 mg „ nach Zeisel 3,09 AgJ.
0,236 g „ nach Zeisel 0,2252 AgJ.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gef.	
C	80,00	79,63	79,71
H	6,67	6,27	6,39
OCH_3	12,91	12,26	12,59

Dieser Ester ist mit Alkali verseifbar und liefert glatt und quantitativ die Säure zurück.

Der Schmelzpunkt der β,β-Diphenylpropionsäure, welche für uns einzig und allein in Betracht kommt, ist in der Literatur zwischen 147 und 155°[1]) angegeben. Es war leider nicht möglich, uns die Verbindung zum Vergleich zu verschaffen, doch ist trotzdem die Identität unserer Säure mit der β,β-Diphenylpropionsäure ziemlich wahrscheinlich.

Von der β,β-Diphenylpropionsäure ist bis jetzt nur der Äthylester dargestellt worden. Der Schmelzpunkt desselben (63°) liegt ganz in der Nähe des von uns beobachteten Schmelzpunktes des Methylesters (56—59°). Die Darstellung des ersteren zwecks Nachweises der Identität wurde aus Mangel an Material unterlassen, zu-

[1]) Liebermann u. Hartmann, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2124 (1892), Schmelzp. 149°; Henderson, Journ. chem. soc. 59, 734, Schmelzp. 151°; Kohler, Zentrbl. 1904, II, 446, Schmelzpunkt 147°; Bacon, Zentrlbl. 1905, I, 610, Schmelzp. 155°; Eykman, Zentrbl. 1908, II, 1100, Schmelzp. 154—155°.

Digitized by Google

mal auch hier beim Fehlen des Objektes ein direkter Vergleich ausgeschlossen war.

Das Entstehen der Diphenylpropionsäure aus Benzilsäure ist sehr einfach nach Gleichung I zu erklären. Der Vorgang ist dem allgemeinen Verhalten der α-Ketonsäuren (Gleichung II) ziemlich analog.

I. $$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).COOH + CH_3.COOH = CO_2 + H_2O + \begin{matrix}H_5C_6\\H_5C_6\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.COOH,$$

II. $$R.CO.COOH + CH_3.COOH = CO_2 + H_2O + R.CH{=}CH.COOH.$$ [1])

Der Nachweis der bei der Reaktion abgespaltenen Kohlensäure gelang sehr leicht; aber es war außerdem in der verwendeten Apparatur ein deutlicher Geruch nach Aldehyd zu bemerken. Subjektiv glaubten wir eher Acet- als Formaldehyd annehmen zu dürfen. Dementsprechend kämen für den feineren Mechanismus der Reaktion zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht. Bildung von Acetaldehyd durch Reduktion der Essigsäure, Abspaltung von Kohlensäure und Entstehen von Benzhydrol als Zwischenprodukt. Andererseits könnte die primäre Abspaltung von Ameisensäure sekundär Formaldehyd und Kohlensäure und als Zwischenprodukt Benzophenon ergeben. Die Entscheidung zwischen beiden Anschauungen durch die Charakterisierung des gebildeten Aldehyds erwies sich als unnötig, weil weder Benzophenon noch Benzhydrol bei der reduzierenden Acetylierung in der erwarteten Art reagieren. Die Kondensation der Benzilsäure mit dem Essigsäurerest scheint danach der Abspaltung von Kohlensäure voranzugehen.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf *Benzophenon* bleibt dieses vollkommen unverändert.

---

[1]) Homolka, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 987 (1885); 19, 1089 (1886).

Digitized by Google

Bei derselben Einwirkung entstand, wenn Zinkstaub zugegen war, neben geringen Mengen eines Öls, welches nicht untersucht wurde, eine krystallinische Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt von 169—172° besaß und deren Analyse (bei 100° getr.) folgende Werte lieferte.

0,1983 g gaben 0,6191 CO_2 und 0,1111 H_2O.
0,2000 g „ 0,6218 CO_2 „ 0,1099 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{32}O_2$	Gef.	
C	85,24	85,15	84,79
H	6,01	6,26	6,15

Es liegt also die Zusammensetzung des Benzpinakons $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH).(C_6H_5)_2$ vor. Von diesem sind in der Literatur verschiedene Schmelzpunkte angegeben (Linnemann[1]) 170—180°, Zincke und Thörner[2]) 185—186°, Zagumeny[3]) 168°). Zur größeren Sicherheit ist das Benzpinakon nach den Angaben von Zagumeny dargestellt und der Schmelzpunkt bei 168 bis 170° gefunden worden. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher erwähnten Präparat ergab keine Depression, so daß über die Identität kein Zweifel obwalten kann. Bemerkenswert ist dabei die scheinbar schwierige Acetylierung der Hydroxylgruppen des Benzpinakons. Wir werden übrigens noch auf einen ähnlichen Fall bei der Benzilsäure selbst zu sprechen kommen.

Das *Benzhydrol* liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zinkstaub ein und dasselbe Produkt, welches aus Petroläther sehr schön in meßbaren Krystallen zu erhalten ist, den Schmelzpunkt bei 39—41° besitzt und nicht schwer als das schon bekannte Acetylbenzhydrol charakterisiert werden konnte. Der Schmelzpunkt ist bisher mit 41,5° angegeben worden.

Die Verbindung ließ sich glatt mit alkoholischer Lauge unter Rückbildung von Benzhydrol verseifen.

[1]) Diese Annalen **133**, 26 (1865).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1473 (1877).
[3]) Beilstein, 3. Aufl. II, 1105.

Digitized by Google

Es ist also festzuhalten, daß die bei der oben beschriebenen Einwirkung aus der Benzilsäure zu erwartenden Zwischenprodukte (Benzophenon oder Benzhydrol) an sich in einem ganz anderen Sinne reagieren.

Diese überraschenden Resultate haben uns bewogen, nunmehr auch die Reaktion des Benzilsäureesters in Betracht zu ziehen.

Benzilsäuremethylester vom Schmelzpunkt 67—70° wurde mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub eine Stunde gekocht. Beim Abfiltrieren und Eingießen in Wasser schied sich ein schön krystallisierter Körper aus, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 122—125° besaß. Die Menge war ziemlich gering. Die Verbindung, welche aus der Lauge gewonnen werden konnte, hatte einen viel tieferen Schmelzpunkt und ließ sich sehr leicht mittels Petroläther auf den konstanten Schmelzpunkt 68—70° bringen. Sie erwies sich durch den Mischschmelzpunkt und durch die Verseifung als unveränderter Benzilsäureester.

Es liegt also hier der Fall einer schwierigen Acetylierung der Hydroxylgruppe der Benzilsäure vor und man wird an das oben betonte Verhalten des Benzpinakons erinnert. Mit Rücksicht hierauf ist die Einwirkung auf die Benzilsäure derart variiert worden, daß das Kochen 4 Stunden fortgesetzt wurde. Das Resultat bestand tatsächlich in einer starken Vermehrung des Reaktionsprodukts vom Schmelzpunkt 122—125°, während von dem unveränderten Methylester in den Laugen nahezu nichts gefunden werden konnte.

Nach alldem war es ziemlich klar, daß der Körper vom Schmelzp. 122—125° als normaler Acetylbenzilsäuremethylester anzusehen ist. Auffallend und unerwartet war nur die durch die Acetylierung hervorgerufene Erhöhung des Schmelzpunktes.

Trotz dieser Anomalie erwies die Methoxylbestimmung die Richtigkeit dieser Annahme.

Digitized by Google

0,1477 g (bei 100° getr.) gaben nach Zeisel 0,1209 AgJ.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_4$	Gef.
OCH_3	10,91	10,80

Der Acetylbenzilsäuremethylester $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}O.CO.CH_3\\COO.CH_3\end{matrix}$ zeichnet sich durch besonders schöne Krystallisation aus. Diesen Umstand kann man benutzen, um die, wie schon oben erwähnt, bisweilen schwierig rein zu erhaltende Acetylobenzilsäure durch Behandeln mit Diazomethan besser und leichter zu charakterisieren. Wir haben eine nicht ganz reine, schlecht krystallisierende Acetylobenzilsäure der Einwirkung von Diazomethan unterworfen und das Resultat war ein überraschend gutes, insofern als wir sehr leicht das bei 122—125° glatt schmelzende Methylacetylderivat in größerer Menge erhalten konnten.

(Geschlossen am 26. Januar 1921).

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google